ÜBER
HETEROPOLYAQUOSALZE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU BERLIN.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Von

Marianne Pieck
aus Hamburg.

Tag der Promotion: 10. März 1916.

Referenten:
Professor Dr. E. Beckmann.
Professor Dr. S. Gabriel.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Meinen Eltern.

Einleitung.

Im Anschluß an die Wernersche[1]) Erweiterung des Valenzbegriffes hat Miolati[2]) eine Theorie entwickelt, die es vermag, den nach dem Vorschlag von A. Rosenheim[3]) als Hetero- und Isopolysäuren bezeichneten Verbindungsklassen eine relativ einfache Konstitution zuzuerteilen.

Miolati geht dabei aus von dem Wernerschen Koordinationsbegriff und betrachtet alle Heteropolyverbindungen als Derivate von Säureresten, die gemäß der Wernerschen Anschauung den Typen XO_4 bezw. XO_6 entsprechen. Er nimmt an, daß in diesen Resten der Sauerstoff sukzessive durch das Säureradikal der zweiten, das Heteropolyanion bildenden Komponente ersetzt ist. Die Basizität des neuentstandenen Komplexes folgt dann aus der Differenz der Valenz des Zentralatoms X und derjenigen der angelagerten Gruppen.

Diese Theorie erwies sich insofern als sehr fruchtbar, als aus ihr sich zwanglos der Zusammenhang einer Reihe von Erscheinungen folgern ließ, der bis dahin unerklärlich war. So ergeben sich für die sogenannt n Grenztypen sehr verschiedenartiger Verbindungen ganz analoge Formeln, die die schon lange Zeit beobachtete Isomorphie verständlich machten. Zudem ist es in letzter Zeit Rosenheim und seinen Mitarbeitern gelungen, von den verschiedensten Verbindungen einwandsfrei die Basizität nachzuweisen, welche, stets höher als bis dahin angenommen, der nach der Miolatischen Theorie zu erwartenden vollkommen entsprach.

---

[1]) Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie. Braunschweig, 1913, 3. Aufl.

[2]) J. prakt. Chem. 77, 417.

[3]) Z. anorg. Chem. 69, 247.

Als ihrer Konstitution nach am besten bewiesene Verbindungen, die sämtlich dem Grenztypus angehören, seien hier folgende angeführt:

J^{VII}	Te^{VI}	P^{V}	As^{V}
$[JO_6]^{V}$	$[TeO_6]^{VI}$	$[PO_6]^{VII}$	$[AsO_6]^{VII}$
$H_5[J(MoO_4)_6]$	$H_6[Te(MoO_4)_6]$	$H_7[P(Mo_2O_7)_6]$	
$H_5[J(WO_4)_6]$	$H_6[Te(WO_4)_6]$	$H_7[P(W_2O_7)_6]$	

Si^{IV}	B^{III}	H_2^{II}
$[SiO_6]^{VIII}$	$[BO_6]^{IX}$	$[H_2O_6]^{X}$
$H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$	—	$H_{10}[H_2(Mo_2O_7)_6]$
$H_8[Si(W_2O_7)_6]$	$H_9[B(W_2O_7)_6]$	$H_{10}[H_2(W_2O_7)_6]$

Von diesen Verbindungen sind die komplexen Perjodate[1]) fünfbasisch, die gesättigten 12 Molybdänsäure-[2]) und 12 Wolframsäure-[3])Phosphate und -Arsenate als siebenbasisch erwiesen.

Übersieht man diese Tabelle, so ist folgendes zu beachten: Die Derivate der Perjod- und der Tellursäure enthalten den MoO_4- bezw. WO_4-Rest angelagert, während die übrigen Glieder den Rest Mo_2O_7 bezw. W_2O_7 enthalten. Diese beiden Gruppen sind hier als gleichartig betrachtet worden, trotzdem sie in analytischer Beziehung ein verschiedenes Verhalten zeigen. Die Verbindungen, die den WO_4-Rest enthalten, zeigen die typische Parawolframsäurereaktion, während Verbindungen, in denen der Rest W_2O_7 substituiert ist, die Metawolframsäurereaktion aufweisen. Bei den Molybdaten treten diese qualitativen Unterschiede nicht so stark hervor, weil bei ihnen die verschiedenen Sättigungsstufen nicht so sehr differenziert sind, wie bei den Wolframaten.

Die erstere Gruppe, die den Rest WO_4 bezw. MoO_4 enthält, ist nun durch die Untersuchungen der letzten Zeit wesentlich vergrößert worden. Rosenheim und Schwer[4]) haben gezeigt, daß die schon lange bekannten, zuerst von Struve[5]) entdeckten Molybdänsäureverbindungen des Aluminiums, Chroms und des dreiwertigen Eisens und ebenso die Wolframsäureverbindungen

[1]) Liebigs Ann. **308**, 40.
[2]) Z. anorg. Chem. **70**,79.
[3]) Z. f. Elektrochem. **17**, 694.
[4]) Diss. Berlin 1914.
[5]) J. prakt. Chem. **61**, 449.

des dreiwertigen Eisens und Mangans Salze neunbasischer Säuren der Zusammensetzung

$$H_9[X(MoO_4)_6] \text{ bezw. } H_9[X(WO_4)_6]$$

sind.

Ganz neuerdings hat dann Barbieri[1]) nachgewiesen, daß die Doppelsalze der Molybdänsäure, die Nickel enthalten, als Komplexverbindungen einer zehnbasischen Nickelmolybdänsäure der Formel

$$H_{10}[Ni(MoO_4)_6]$$

zu betrachten seien. Er hat folgende Verbindungen beschrieben:

$$K_4H_6[Ni(MoO_4)_6] \cdot 5H_2O$$
$$(NH_4)_4H_6[Ni(MoO_4)_6] \cdot 5H_2O$$
$$Ba_2H_6[Ni(MoO_4)_6] \cdot 10H_2O$$
$$Ag_4H_6[Ni(MoO_4)_6] \cdot 3H_2O$$
$$(CN_3H_6)_6H_4[Ni(MoO_4)_6] \cdot 7H_2O$$

Diese sämtlichen Verbindungen zeigen Paramolybdat bezw. Parawolframatreaktion.

Die weitere Betrachtung der eingangs angeführten Tabelle ergibt, daß als Endglied der Verbindungen mit Metawolframsäurereaktion diese Säure selbst steht, die dort als 12. Wolframsäure-Aquosäure,

$$H_{10}[H_2(W_2O_7)_6]$$

formuliert ist.

Schon lange hatte man erkannt, daß in den Metawolframaten ein Teil des Wassers eine konstitutive Rolle spielt. Aber erst Copaux[2]) gab mit der Annahme, daß 1 Mol H_2O den »Kern« des komplexen Anions bilde, die Anregung zu der vorerwähnten Formulierung, die die Analogie dieser Verbindung mit den übrigen Heteropolysäuren sehr glücklich zum Ausdruck bringt. Copaux und Rosenheim[3]) weisen nach, daß die Metawolframate als zehnbasisch anzusehen sind. Es lassen sich zwar keine Neutralsalze darstellen — die Aufnahme von Basis bleibt bei den Metawolframaten bei sechs Äquivalenten stehen; trotzdem kann man dies aber nicht als gegenteiligen Beweis anführen. Es läßt sich ja bei derartigen Verbindungen ein neutrales Salz fast nie gewinnen, weil man zu dem Zweck einen Überschuß von Basis anwenden müßte, durch den dann aber andererseits das gegen Hydroxylionen sehr unbeständige Anion hydrolytisch gespalten würde.

---

[1]) Rendic. R. Acc. Linc. XXIII, 1914, 357.
[2]) Ann. chim. phys. **17**, 217.
[3]) Z. anorg. Chem. **70**, 297 und **74**, 351.

Zugleich geben die Untersuchungen der genannten Forscher den Beweis, daß tatsächlich eine dieser neuen Formulierung entsprechende Wassermenge konstitutiv gebunden ist Von dieser Formel ausgehend, kann man gewissermaßen die Metawolframsäure als Stammsubstanz der anderen Heteropolyverbindungen, die Metawolframatreaktion zeigen, betrachten.

Es legen nun diese Beobachtungsreihen die Frage nahe, ob nicht vielleicht die Parawolframate bezw. Paramolybdate in derselben Beziehung zu der ersten Gruppe der eingangs angeführten Tabelle stehen könnten, wie die Metawolframate zur zweiten Gruppe, d. h. ob nicht auch die Parawolframate bezw. Paramolybdate als Salze einer Aquosäure aufzufassen seien.

Der einfachste den Metawolframaten entsprechende Typus könnte nach dieser Analogie vielleicht durch das Formelbild

$$R_5 H_5 [H_2 (WO_4)_6] . x H_2 O$$

dargestellt werden. Es erschien daher möglich, durch diese Annahme etwas Klarheit in die bisher wenig übersichtliche Konstitution der Parawolframate bezw. -Molybdate zu bringen. Die Behandlung dieser Frage bildete das eine Ziel der vorliegenden Untersuchung.

Die obige Tabelle umfaßt nur solche Grenzverbindungen, die im Kern neben dem Wolfram- oder Molybdänsäurerest ein Element von ausgesprochen metalloidem Charakter enthalten. Gar nicht berücksichtigt ist hier die große Zahl von Heteropolyverbindungen, die aus nur zwei Metallsäuren, wie z. B. Vanadinsäure + Wolframsäure oder Vanadinsäure + Molybdänsäure zusammengesetzt sind. Miolati, Rosenheim u. a. haben sich in ihren bisherigen Untersuchungen mit dieser Art von Verbindungen nicht beschäftigt, eine Tatsache, die von den Gegnern der Miolatischen Theorie, so von W. Prandtl, als Beweis gegen ihre Brauchbarkeit angeführt wurde.

Diese Verbindungen sind den Molekularformeln entsprechend, wie sie aus der Analyse sich ergeben, scheinbar recht kompliziert zusammengesetzt. Während die zuerst angeführten Verbindungen auf eine größere Zahl von Wolframsäure- bezw. Molybdänsäureresten nur ein Atom des Metalloides im Anion enthalten, sind hier die Verhältnisse komplizierter und wechselnder. Dazu kommt, daß hier bei fast gleicher Elektroaffinität der beiden Bestandteile sich kaum entscheiden läßt, welcher als der stärker elektronegative den »Kern« des Anions bilden wird, eine Frage, die bei den vorerwähnten Verbindungen sich mit unzweifelhafter Sicherheit beantworten läßt. Aus dem betreffs der Konstitution der Para-

wolframate Gesagten ergibt sich nun für diese Verbindungen folgendes: Enthielten die Parawolframate und -Molybdate im Kern neben dem Säurerest Wasser konstitutiv gebunden, so war dies ebensogut möglich bei den Wolframvanadaten, d. h. also, ihr Anion enthält statt zwei heterogener Bestandteile ihrer drei.

Diese Annahme wurde in der vorliegenden Untersuchung geprüft. Da bisher vom Standpunkt der Miolatischen Theorie aus noch keine Heteropolyverbindungen untersucht worden waren, die Vanadinsäure enthalten, so mußte erst die Vorfrage entschieden werden, welches Ion der Vanadinsäure im komplexen Anion dem WO_4- oder W_2O_7-Ion äquivalent sei. Es konnten hierfür entweder der Rest VO_3 bezw. V_2O_6 oder H_2VO_4 bezw. $H_2V_2O_7$ in Betracht kommen.

Die einzigen vanadinsäurehaltigen Heteropolyverbindungen, die nach ihrer analytischen Zusammensetzung dem sogenannten Grenztypus entsprechen, sind die in der Literatur angegebenen Vanadinsäurephosphate, die 12 Atome Vanadin auf ein Atom Phosphor enthalten. Diese Verbindungsreihe wurde zur Lösung der erwähnten Vorfrage untersucht.

Experimenteller Teil.

I. Methoden der Konstitutionswasserbestimmungen.

Für die nachfolgenden Versuche war die Bestimmung des Konstitutionswassergehaltes von größter Bedeutung, und deshalb mußten die bisher üblichen Methoden einer eingehenden Kritik unterzogen werden.

Daß Wasser in chemischen Verbindungen konstitutiv gebunden sein kann, ist lange schon bekannt. Besondere Bedeutung erlangt hat diese Erkenntnis bei der Bearbeitung der Metallammoniake. Es hat sich bei diesen Verbindungen nämlich gezeigt, daß das Wasser in ihnen dem Ammoniak und anderen konstitutiv gebundenen Gruppen vollkommen äquivalent sei und diese demgemäß vertreten kann. Durch den Eintritt des Wassers wird der Charakter der Verbindung natürlich stark beeinflußt. Es war nun ziemlich wahrscheinlich, daß ähnliche Verhältnisse bei den Heteropolyanionen vorliegen würden.

Es besteht aber eine gewisse Schwierigkeit, durch absolut einwandsfreie Bestimmungsmethoden dieses konstitutiv gebundene Wasser von dem nach unserer Annahme nur durch Kristallbildung gebundenen Kristallwasser scharf zu unterscheiden. Man weiß schon aus der Chemie der allereinfachsten Verbindungen, daß die Bindungsfestigkeit des Wassers eine sehr verschiedene ist, von dem individuellen Verhalten der einzelnen Verbindungen abhängt und in den weitesten Grenzen schwankt. Manche Säurehydrate, wie z. B. Schwefelsäure und Phosphorsäure, halten das Konstitutionswasser und sogar darüber hinaus das Hydratwasser außerordentlich fest gebunden. Andere Verbindungen wiederum, wie z. B. Kohlensäure und schweflige Säure, sind so zersetzlich, daß sie nur unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen isolierbar sind.

Hinzu kommt noch, daß der Fall für kompliziertere Verbindungen, wie sie hier in den Heteropolyverbindungen vorliegen, sich dementsprechend verwickelter gestaltet. Es kann ja eine Konstitutionswasser enthaltende Verbindung beim Entwässern sich in zwei Einzelsalze zersetzen, von denen jedes für sich wieder Konstitutionswasser enthalten könnte, d. h. es könnten sich durch die Zersetzung saure Salze bilden.

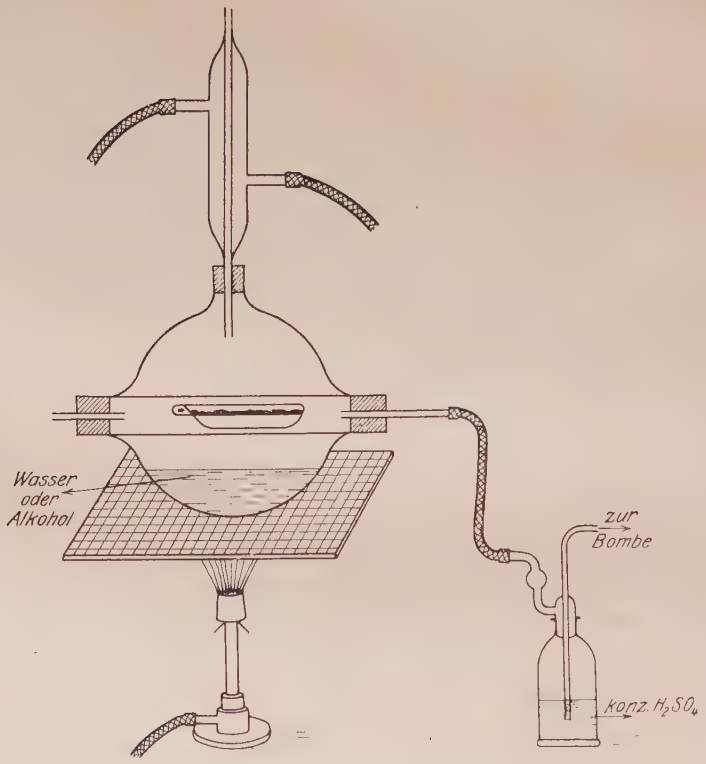
Es ergibt sich also hieraus, daß eine bloße Entwässerung einer Verbindung allein noch kein Bild ihres Konstitutionswassergehaltes gibt, und infolgedessen sind die bisher üblichen Methoden in ihrer Anwendbarkeit außerordentlich beschränkt. In den älteren Arbeiten betrachtet man, von der Voraussetzung ausgehend, daß das nicht konstitutiv gebundene Wasser annähernd denselben Dampfdruck besitze wie reines Wasser, das bei Erhitzen einer Verbindung auf 110° fortgehende Wasser als Kristallwasser, das hierbei noch zurückbleibende als Konstitutionswasser. Es ist nach dem Vorhergesagten klar, daß diese Annahme durchaus nicht immer zutreffend ist. Auf genau demselben Prinzip beruht die andere bisher übliche Bestimmungsmethode, das Kristallwasser über wasserentziehenden Mitteln wie konzentrierte Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd, zu entziehen, und so den Gehalt zu bestimmen.

Will man nach den neueren Erfahrungen den Begriff des Kristall- oder des Konstitutionswassers scharf definieren, so wird man als Kristallwasser die Menge Wasser bezeichnen, die eine feste chemische Verbindung abgeben kann ohne dabei zersetzt zu werden, als Konstitutionswasser aber die Wassermenge, die dabei noch gebunden zurückbleibt. Berücksichtigt man diese Definition, so wird man die beiden oben genannten analytischen Bestimmungsmethoden anwenden können, wenn man zugleich mit jeder einzelnen Entwässerungsbestimmung prüft, ob die betreffende Verbindung noch vollständig unzersetzt ist. Da diese Untersuchungen natürlich ziemlich umständlich sind, wurde, nachdem in vorliegender Arbeit die älteren Methoden sehr vielfach angewandt waren, durch eine Modifikation die Bestimmung zu erleichtern gesucht.

Benutzt wurde dazu der beifolgend (S. 10) gezeichnete Apparat.

Um eine isotherme Entwässerung zu erreichen, wurde die im Schiffchen abgewogene Substanz erhitzt, einmal durch die Dämpfe von siedendem Wasser, einmal durch die von siedendem Alkohol oder anderen niedrig siedenden Flüssigkeiten. Gleichzeitig wurde

aus einer Bombe ein möglichst konstanter Strom von scharf getrocknetem Kohlendioxyd oder Stickstoff über die Substanz geleitet, wodurch der Dampfdruck immer um gleichviel erniedrigt wurde. Zeichnet man nun die Gewichtsabnahme als Ordinate in ein Diagram ein, dessen Abszisse die Erhitzungsdauer bildet, so stellt die erhaltene Kurve die Entwässerungsgeschwindigkeit dar. Diese wird für jede Isotherme stetig und schließlich der Abszisse



parallel verlaufen. Stellt man nun für je einen Punkt auf diesem der Abszisse parallelen Aste der verschiedenen Isothermen fest, ob der angewandte Stoff noch unzersetzt oder schon zersetzt ist, so kann man auf die Weise den Konstitutionswassergehalt eindeutig ermitteln.

Experimentell geprüft wurde diese Methode am Bariummetawolframat, bei dem schon anderweitig einwandfrei festgestellt war, daß es 3 Mol Konstitutionswasser enthält.

Bariummetawolframat.

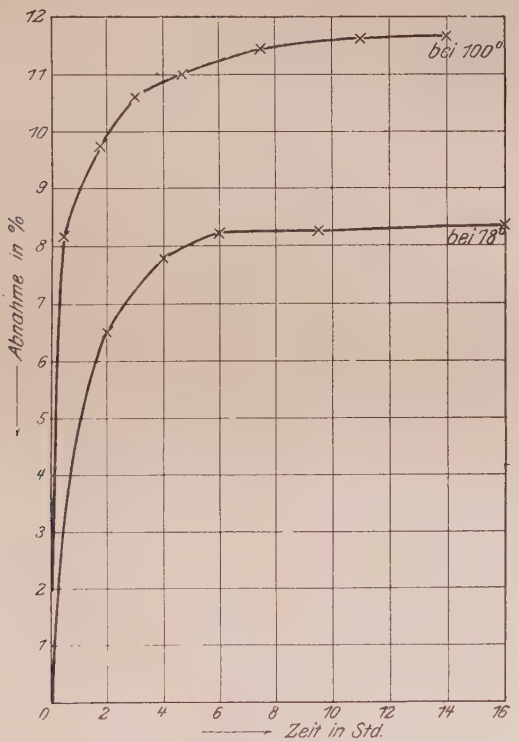
Entsprechend der Formel $3BaO.12WO_3.27H_2O$, enthaltend 13.27 % H_2O im ganzen.

Entwässerung bei 78°, angew. Subst. = 0.9777 g.

Zeit in Std. . . .	2	4	6	$9^1/_2$	16
Verl. in % . . .	6.50	7.82	8.22	8.22	8.36

Entwässerung bei 100°, angew. Subst. = 1.0029 g.

Zeit in Std. .	$^1/_2$	$1^3/_4$	3	$4^1/_2$	$7^1/_2$	11	$14^1/_2$
Verl. in % . .	8.176	9.75	10.65	11.09	11.46	11.61	11.61
Verl. in Mol .							24 Mol



Führt man die Entwässerung bei 78° lange genug aus, so erreicht man voraussichtlich schließlich denselben Wert wie bei 100°. Die bei 100° $14^1/_2$ Stdn. lang erhitzte Substanz war noch unzersetztes Metawolframat, was sich an seiner Löslichkeit in Wasser zeigte. Über 100° erhitzt, wird die Verbindung unlöslich.

Diese Bestimmung ergibt also, wie erwartet, 3 Mol Konstitutionswasser, entsprechend der Formel

$$Ba_3H_4[H_2(W_2O_7)_6].24H_2O.$$

II. Parawolframate.

Schon lange war es bekannt, daß sich von der Wolframsäure Salze von verschiedenstem Typus ableiten ließen. Aus dem Grunde hat Laurent[1]) die Existenz von 5 bis 6 verschiedenen Wolframsäuren angenommen. Diese Zahl wurde von Scheibler[2]) auf nur 2 reduziert, d. h. er erkannte als durchaus von einander verschiedene Verbindungstypen nur die unlösliche gewöhnliche Wolframsäure und die lösliche Metawolframsäure an. Heutzutage unterscheidet man vor allem drei Typen: die normalen Wolframate, die Para- und die Metawolframate. Die Metawolframate sind von Margueritte[3]) entdeckt, von Laurent aber erst als dem Metatypus zugehörig erkannt. Von ihm stammt auch der Name Parawolframate, die man bis dahin als Diwolframate bezeichnet hatte. Eingehender untersucht worden sind die verschiedenen Wolframate dann von Marignac[4]) und später von v. Knorre[5]), Gonzalez[6]), Hallopeau[7]). Während für die Metawolframate von Anfang an die Bruttoformel $3R_2O.12WO_3.xH_2O$ als richtig erkannt worden war, schwankte man für die Parawolframate zwischen zwei Formeln. Lotz und Scheibler bestimmten das Verhältnis von Basis zu Wolframsäure = 3:7, während Laurent und Marignac dafür 5:12 angaben. Es läßt sich zwischen diesen beiden Möglichkeiten schwer entscheiden, da die theoretischen Werte sehr nahe übereinstimmen.

So folgt z. B. für

I. $5(NH_4)_2O.12WO_3.11H_2O$		II. $3(NH_4)_2O.12WO_3.6H_2O$
$(NH_4)_2O$	8.02 %	8.26 %
WO_3	85.87 »	86.02 »
H_2O	6.11 »	5.72 »

Marignac fand bei der Zusammenstellung aller vorhandenen Analysen der auf verschiedenste Weise dargestellten Alkalisalze das Verhältnis von Base zu Säure im Mittel wie 1:2.403 (5:12.015), so daß man jetzt allgemein die von ihm aufgestellte Bruttoformel als die richtige anerkannt hat.

[1]) Ann. chim. phys. [3] **21**, 54.
[2]) J. prakt. Chem. **83**, 299.
[3]) Ann. chim. phys. [3] **17**. 477.
[4]) l. [3] **69**, 41.
[5]) Ber. **19**, 819.
[6]) J. prakt. Chem. [2] **36**, 44.
[7]) Ann. chim. phys. [7] **19**, 1.

Alle genannten Forscher haben von den von ihnen dargestellten Parawolframaten auch Wasserbestimmungen ausgeführt, da man schon früh erkannt hatte, daß in diesen Verbindungen ein Teil des Wassers fester gebunden sei als das übrige, und dieses mithin eine besondere Rolle spielen müsse. Sie sind dabei aber nicht zu übereinstimmenden Resultaten gelangt.

Die Wasserbestimmungen der Ammoniumparawolframate von der Formel $5(NH_4)_2O.12WO_3.5H_2O$ ergaben nach Lotz[1]) bei 100° einen Verlust von 2.15 % ($3^1/_2$ Mol), nach Marignac im Mittel einen von 1.11 % (2 Mol), während Taylor[2]) feststellte, daß schon bei 60° das Salz anfängt, Ammoniak abzugeben. Für das von mir untersuchte Salz $5(NH_4)_2O.12WO_3.11H_2O$ fand Lotz bei 100° einen Verlust von 3.84 % H_2O (7 Mol), Riche[3]) einen solchen von 3.23 % und Marignac wieder in Übereinstimmung mit Lotz 3.87 % H_2O.

Auch die Wasserbestimmungen der verschiedenen Hydrate der Natriumparawolframate lieferten zum Teil abweichende Resultate. Für das 21. Hydrat ermittelte Marignac den Verlust bei 100° = 7.43 % (15 Mol) H_2O, für das 25. Hydrat = 9.45—9.58 % (18 Mol) H_2O, für das 28. Hydrat = 10.42 % (21 Mol) H_2O. Die Parawolframate enthalten demnach $1^1/_2$ Mol, 3 Mol, 4 Mol, 6 Mol, 7 Mol Konstitutionswasser, je nachdem welches Salz zur Untersuchung herangezogen worden war.

Für die theoretische Betrachtung dieser Verbindungen sind folgende Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Es ist von jeher aufgefallen und hat zu mannigfaltigen Erwägungen Anlaß gegeben, daß, während aus den gesättigten Salzen starker Säuren, wie z. B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, durch Entziehung von Basis wasserstoffhaltige Hydrosalze sich bilden, bei schwächeren Metallsäuren die Bildung von kondensierten Anionen eintritt. Zuerst ist diese Erscheinung bekanntlich von Ostwald[4]) bei den Chromaten untersucht worden. Er wies dabei nach, daß eine Chromsäurelösung stets nur das Bichromation Cr_2O_7'' enthielte.

Bei den Wolframaten und Molybdaten, deren neutrale Salze der Zusammensetzung R_2WO_4 bezw. R_2MoO_4 den Sulfaten ganz analog sind, konnte niemals die Bildung eines einfachen wasserstoffhaltigen Hydrosalzes entsprechend den Bisulfaten nachgewiesen werden. Säuert man Lösungen dieser Neutralsalze mit starken

---

[1]) J. prakt. Chem. **83**, 273.
[2]) Journ. Am. Chem. Soc. **24**, 629.
[3]) Ann. chim. phys. [3] **50**, 69.
[4]) Ztschr. f. phys. Chem. **2**, 78.

Säuren an, so bilden sich stets die kompliziert zusammengesetzten Paraverbindungen als die beständigsten der Gruppe. Bei der Salzbildung mit schwachen Basen wie mit Ammoniak ist überhaupt nur die Parareihe existenzfähig, die Normalsalze zerfallen sofort unter Abgabe von Ammoniak in diese Verbindungen. Diese Tatsachen können ihre Erklärung nur dann finden, wenn man annimmt, daß das komplexe Anion sich durch große Beständigkeit auszeichnet.

Was nun die Konstitution der verschiedenen Wolframate anbelangt, so hat, wie schon in der Einleitung erwähnt, H. Copaux von der Metawolframsäure mit unzweifelhafter Sicherheit nachgewiesen, daß sie als Derivat einer zehnbasischen Aquosäure anzusehen ist. Daß die Metawolframate Wasser konstitutiv gebunden enthalten, hatte schon Scheibler[1]) angenommen und später hat Friedheim in seiner Dissertation diese Frage weiter behandelt. Im Verlauf einer längeren Diskussion mit A. Rosenheim stellt dann Copaux[2]) für die Metawolframate die Formel $R_6H_4[H_2(W_2O_7)_6].xH_2O$ auf, nach der sie 3 Mol Wasser konstitutiv gebunden enthalten. Diese Formulierung bringt die Analogie zu der Bor-Silico- und Phosphorwolframsäure sehr glücklich zum Ausdruck.

Sucht man nun nach einer analogen Formulierung für die Parawolframate, so ergibt sich, wie schon eingangs erwähnt, das Formelbild $R_5H_5[H_2(WO_4)_6].xH_2O$, das den Analysendaten Rechnung trägt. Diese Formel verlangt für die Parawolframate, auf die Bruttoformel berechnet, 7 Mol Konstitutionswasser.

Natriumparawolframat.

Darstellung: Es wurden zur Gewinnung die schon von v. Knorre[3]) und Gibbs[4]) gegebenen Vorschriften befolgt. Das käufliche Natriumparawolframat $Na_2WO_4 + 2H_2O$ wird in Wasser gelöst und die stark alkalische Lösung soweit wie möglich mit roher Salzsäure neutralisiert. Aus der eingeengten Lösung scheiden sich beim Erkalten weiße Kristalle aus. Dieselben wurden, um sie analysenrein zu erhalten, noch einmal aus Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge umkristallisiert und auf Ton lufttrocken gemacht.

[1]) J. prakt. Chem. **83**, 299.
[2]) Ztschr. anorg. Chem. **70**, 297, 418; **74**, 351 und **75**, 141.
[3]) Ber. **19**, 819.
[4]) Proc. Amer. Acad. 151.

Analyse[1]):

Angew. Subst.:	Gefunden:	%
1.0474 g	0.8071 g WO_3	77.06 WO_3
1.5711 »	1.2170 » WO_3	77.46 WO_3
1.0474 »	0.215 » Na_2SO_4	9.00 Na_2O
0.8945 »	0.1262 » Glühverlust	14.1 H_2O

$5Na_2O.12WO_3.28H_2O$.

Es ist dies dasselbe Salz, das Scheibler mit der Formel $3Na_2O.7WO_3.16H_2O$ belegte.

Berechnet:		Gefunden:
Na_2O	8.61	9.00 %
WO_3	77.38	77.26 »
H_2O	14.01	14.1 »

Die Messung des äquivalenten elektrischen Leitvermögens[2]) bei 25° ergab:

$^1/_{10}$ ($5Na_2O.12WO_3.28H_2O$).

v:	32	64	128	256	512	1024
λ:	68.5	79.75	90.85	100.3	110	121.8

$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 53.3$.

Dieser Wert stimmt durchaus damit überein, daß das Salz als fünfbasisch zu betrachten ist. Ein Versuch, durch Messung der Neutralisationskurve die Anzahl saurer *H*-Ionen zu bestimmen, schlug fehl. Schon bei dem geringsten Zusatz von Natronlauge stieg die Leitfähigkeit, ein Zeichen, daß die Lösung hydrolysierte.

Konstitutionswasserbestimmung:

Entwässerung bei 78°, angew. Subst.: = 0.9988 g.

Zeit in Std.	1	$2^1/_2$	$5^1/_2$	$10^1/_2$	$13^1/_2$	37
Verl. in %	9.53	10.85	11.29	11.56	11.65	11.65

Entwässerung bei 100°, angew. Subst.: = 0.9957 g.

Zeit in Std.	1	2	4	7	$11^1/_2$	16	19	43
Verl. in %	10.36	11.17	11.49	11.77	11.77	11.77	11.87	11.87
Verl. in Mol								24 Mol

Das Salz enthält also 4 Mol Konstitutionswasser.

---

[1]) Zur Wolframsäurebestimmung wird dieselbe durch Eindampfen der Substanz mit konzentrierter HCl abgeschieden und als WO_3 zur Wägung gebracht. Na wird im Filtrat der WO_3-Fällung bestimmt durch Eindampfen mit H_2SO_4 und Wägung als Na_2SO_4.

[2]) Die Messungen wurden nach der Kohlrauschschen Anordnung ausgeführt.

Ammoniumparawolframat.

Darstellung: Das käufliche Ammoniumparawolframat wurde aus sehr viel kochendem Wasser unter Einleiten von Wasserdampf und Zusatz von etwas Ammoniak umkristallisiert. Es schied sich in der Kälte in kleinen weißen Nädelchen ab. Bei verschiedenen Darstellungen erhielt ich das Salz stets in Nädelchen, die sich auch unter dem Mikroskop als einheitlich erwiesen. Allerdings hat Lotz[1]) auch ein rhomboedrisches Salz beschrieben und Taylor[2]) gibt an, daß man beim Umkristallisieren der Nadeln mit 11 H_2O Täfelchen erhalte. Schon Laurent[3]) hat dieses Salz als dimorph beschrieben. Demnach hängt es wohl nur von den Versuchsbedingungen ab, in welcher Form das Salz kristallisiert.

Analyse[4]):

Angew. Subst.:	Gefunden:	%
0.5846 g	17.9 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4	7.96 $(NH_4)_2O$
0.4698 »	0.4022 g WO_3	85.61 WO_3

$5(NH_4)_2O.12WO_3.11H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
$(NH_4)_2O$	8.01	7.96 %
WO_3	85.87	85.61 »
H_2O	6.10	6.43 »

Konstitutionswasserbestimmung:

Entwässerung bei 78°, angew. Subst.: = 0.5427 g.

Zeit in Std.	1	$2^1/_2$	$6^1/_2$	$30^1/_2$
Verl. in %	2.58	3.114	3.795	3.943
Verl. in Mol				7 Mol

Entwässerung bei 100°, angew. Subst.: = 0.7964 g.

Zeit in Std.	1	$2^1/_2$	$6^1/_2$	$30^1/_2$
Verl. in %	3.83	3.83	4.37	4.545
Verl. in Mol	7 Mol			8 Mol

Die Entwässerungskurve zeigt bei 3.83 % einen Knick, d. h. an dem Punkt fängt das Salz an, sich zu zersetzen. Mithin enthält auch dies Salz 4 Mol Konstitutionswasser.

Guanidiniumparawolframat.

Darstellung: Das zur Umsetzung benutzte Guanidiniumchlorid wurde gewonnen aus dem käuflichen technischen Guanidinium-

[1]) Ann. **91**, 45.

[2]) Journ. Amer. Soc. **24**, 629.

[3]) Ann. chim. phys. [3] **21**, 59.

[4]) NH_3 wird alkalimetrisch bestimmt, WO_3 hinterbleibt als Glührückstand.

carbonat. Dieses wurde mit konzentrierter HCl mehrmals abgedampft und das erhaltene Produkt 2—3-mal aus wenig Wasser umkristallisiert, bis es rein weiß war.

Das Guanidiniumparawolframat wurde erhalten durch Umsetzen einer wäßrigen Lösung von Natriumparawolframat mit einer wäßrigen Lösung von Guanidiniumchlorid. Dabei bildeten sich je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Hydrate. So konnte ich zwei verschiedene Salze isolieren, nämlich ein 7. Hydrat und ein 4. Hydrat.

Das Guanidiniumparawolframat, das ziemlich schwer löslich ist, fiel dabei sofort als weißes mikrokristallinisches Pulver aus.

Es ist hier, wie auch an andern Stellen, ein Guanidinsalz dargestellt worden, weil diese neben großem Kristallisationsvermögen ziemlich schwer löslich sind und demgemäß meist kristallwasserfrei kristallisieren, so daß dies schon einen gewissen Anhalt für die Menge des konstitutiv gebundenen Wassers gibt.

Man beobachtet häufig, daß beim längeren Sieden einer Lösung von Natriumparawolframat eine Trübung auftritt, die offenbar auf eine Zersetzung des Salzes zurückzuführen ist, eine Beobachtung, die auch schon frühere Forscher gemacht haben. Ebenso scheint hier dem schwer löslichen Guanidinsalz bisweilen ein schwer lösliches Zersetzungsprodukt beigemengt zu sein. Daher erklärt es sich auch, daß hier mitunter Präparate wechselnder Zusammensetzung erhalten worden waren, deren Bildungsbedingungen noch nicht festgestellt sind. Dieser Punkt bedarf noch einer weiteren Untersuchung. Nach den bisherigen Beobachtungen scheint es, daß aus siedender und sehr verdünnter Lösung und ebenso in der Kälte ein 7. Hydrat ausfällt. Es wurden bei zwei verschiedenen Präparaten die folgenden Werte erhalten.

Analyse[1]):

Angew. Subst.:	Gefunden:	%
0.2 g	20 ccm N (t = 22°, b = 762 mm)	18.4 $(CN_3H_6)_2O$
—	—	18.51 » [2])
0.7184 g	0.5590 g WO_3	77.8 WO_3
0.8730 »	0.6706 » WO_3	77.8 WO_3
—	—	77.25 WO_3
—	—	78.08 WO_3

[1]) N wird durch Verbrennung bestimmt.

[2]) Einige Werte dieser Tabelle, zu denen die angewandten Substanzmengen oben nicht angeführt sind, sind mir von Hrn. Prof. A. Rosenheim aus einer von ihm durchgeführten Untersuchung des Präparats gütigst zur Verfügung gestellt worden.

$5(CN_3H_6)_2O.12WO_3.7H_2O.$

Berechnet:		Gefunden:
$(CN_3H_6)_2O$	18.94	18.45 %
WO_3	77.55	77.71 »
H_2O	3.51	— »

Konstitutionswasserbestimmung:

Entwässerung bei 78°, angew. Subst.: = 1.1045 g.
Verl. in 26 Std.: 3.10 %.

Entwässerung bei 100°, angew. Subst.: = 0.8311 g.
Verl. nach 26 Std.: 3.11 % = 6 Mol H_2O.

Es bleibt also 1 Mol als Konstitutionswasser gebunden.

Bleibt dieses Präparat lange Zeit liegen, so scheint es einen Teil seines Kristallwassers abzugeben und in ein 4. Hydrat überzugehen. Dasselbe Produkt scheint man zu erhalten, wenn man aus siedender konzentrierter Lösung das Salz ausfällt.

Analyse:

Angew. Subst.:	Gefunden:	%
1.0291 g	0.8090 g WO_3	78.56 WO_3
0.8023 »	0.6309 » WO_3	78.61 WO_3
—	—	78.71 WO_3

$5(CN_3H_6)_2O.12WO_3.4H_2O.$

Berechnet:		Gefunden:
$(CN_3H_6)_2O$	19.3	— %
WO_3	78.6	78.63 »
H_2O	2.03	— »

Konstitutionswasserbestimmung:

Entwässerung bei 78°, angew. Subst.: = 0.5424 g.
Verl. nach 24 Std.: 2.603 %.

Entwässerung bei 100°, I. angew. Subst.: = 1.0171 g.
Verl. nach 24 Std.: 2.604 %.

II. angew. Subst.: = 1.2332 g.

Zeit in Std.	1	2	5	28
Verl. in %	2.108	2.441	2.627	2.677

Diese Werte sind bisher unerklärlich, da nach ihnen anscheinend mehr Wasser fortgeht, als in der Substanz überhaupt enthalten ist.

Während die übrigen von mir untersuchten Parawolframate sämtlich übereinstimmend 4 Mol Konstitutionswasser enthielten, scheint das Guanidinparawolframat die einzige Ausnahme davon zu bilden. Es muß daher wohl offenbar bei der Entwässerung eine

Zersetzung eingetreten sein. Eine solche ließ sich schwer nachweisen, da schon das Guanidinsalz an sich in Wasser sehr schwer löslich ist. Man ist aber trotzdem berechtigt, auf Grund der vorliegenden Bestimmungen sämtlichen Parawolframaten 4 Mol Konstitutionswasser zuzuschreiben.

Die eingangs für die Parawolframate in Erwägung gezogene Konstitutionsformel $R_5H_5[H_2(W_2O_7)_6]$ verlangt 7 Mol Konstitutionswasser. Dieses Formelbild kann mithin der Konstitution der Parawolframate keinesfalls entsprechen. Sucht man nun nach einer analogen Formel, die aber den 4 Mol Konstitutionswasser gerecht wird, so ließe sich vielleicht folgendes schreiben:

$$R_5H_2[H_2(WO_4)_3\overbrace{\qquad\qquad}^{(W_2O_7)_3}(WO_4)_3H_2]H_2R_5$$

Es ist dabei angenommen, daß Anhydridbildung eingetreten ist. Eine derartige komplizierte Formel läßt sich natürlich nur mit Vorbehalt anwenden; als Arbeitshypothese mag sie brauchbar sein, ob sie aber den tatsächlichen Verhältnissen entspricht, läßt sich naturgemäß kaum entscheiden.

Während der Ausführung dieser Arbeit erschien eine Untersuchung von Barbieri[1]), in der er eine Reihe von Verbindungen beschreibt, die sich von den Molybdaten dadurch ableiten, daß der Wasserstoff, der im Anion gebunden ist, durch das zweiwertige Metall Nickel ersetzt ist. Er beweist, wie oben erwähnt, daß sie Salze eines komplexen Nickelmolybdatanions sind. War die Auffassung dieser Verbindungen eine richtige, so war es wahrscheinlich, daß sich analoge Verbindungen von den Parawolframaten ableiten lassen würden. Ich konnte dies bestätigen, und zwar ließ sich der Wasserstoff nicht nur durch Nickel ersetzen, sondern auch durch das in der Spannungsreihe ihm nahestehende Kupfer. Bei dem Versuch, Zink in das Anion einzuführen, bildete sich einfaches Zinkparawolframat, das keine Spur von Alkali mehr enthielt. Kobalt ließ sich zwar einführen, aber es resultierte keine Verbindung, die man als Derivat eines Parawolframats ansprechen konnte; denn die Verbindung enthielt wenig Alkali und zeigte einen verhältnismäßig hohen Kobaltgehalt. Zwar beschreibt Gonzalez[2]) sowohl ein Zink- als auch ein Kobaltsalz, das sich den von mir dargestellten Nickel- nnd Kupfersalzen anschließt. Aber bei genauester Innehaltung seiner Vorschriften war es mir nicht möglich, diese Produkte zu isolieren.

[1]) l. c.

[2]) J. prakt. Chem. 36, 44.

Natriumsalz der Nickel-Wolframsäure.

Darstellung: 30 g Natriumparawolframat in wäßriger Lösung werden mit einer wäßrigen Lösung von etwa 3 g Nickelnitrat versetzt. Es bildet sich dabei ein Niederschlag, der sich anfangs wieder auflöst. Beim Stehen in der Kälte scheidet sich ein hellgrüner Kristallbrei als fester Kuchen aus.

Analyse: [1])

Angew. Subst.:	Gefunden:	%
0.7617 g	0.5414 g WO_3	71.08 WO_3
1.8771 »	1.3327 » WO_3	71.00 WO_3
0.7617 »	0.0251 » Ni	4.19 NiO
2.0166 »	0.0639 » Ni	4.033 NiO
0.7617 »	0.0691 » Na_2SO_4	3.959 Na_2O
2.0166 »	0.1931 » Na_2SO_4	4.179 Na_2O
1.6079 »	0.3139 » Glühverlust	19.52 H_2O

$3Na_2O.2NiO.12WO_3.43H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:
Na_2O	4.77	4.07
NiO	3.85	4.033
WO_3	71.49	71.08
H_2O	19.92	19.52

Ammoniumsalz der Nickel-Wolframsäure.

Darstellung: 30 g Ammoniumwolframat, in Wasser suspendiert, werden warm mit einer Lösung von etwa 3 g Nickelnitrat versetzt. Es fällt sofort ein dicker, hellgrüner Niederschlag aus. Da das Ammoniumwolframat in Wasser sehr schwer löslich ist, so schloß der sofort ausfallende Niederschlag natürlich noch Ammoniumwolframat ein. Um alles Ammoniumwolframat zur Umsetzung zu bringen, wurde deshalb die Flüssigkeit mehrere Tage auf der Schüttelmaschine geschüttelt, aber auch dies genügte nicht zur vollständigen Umsetzung. Wie sich durch die Analyse des Präparates zeigte — es ergab sich ein zu hoher WO_3- und NH_3-Gehalt und

[1]) Durch Eindampfen mit konzentrierter HCl wurde die Wolframsäure abgeschieden und als WO_3 zur Wägung gebracht. Das Filtrat wurde mit konzentrierter H_2SO_4 abgeraucht, mit sehr verdünnter H_2SO_4 wieder aufgenommen und mit NH_3 stark ammoniakalisch gemacht. Diese Lösung wurde elektrolysiert, das Nickel dadurch auf einer Platindrahtnetzelektrode abgeschieden und als solches gewogen. Nach Abscheidung der Metalle wurde die Lösung eingedampft und Na als Na_2SO_4 gewogen.

demgemäß ein zu niedriger NiO-Gehalt —, enthielt auch dieses noch Ammoniumwolframat. Auch unter dem Mikroskop zeigte das Präparat keinen einheitlichen Charakter. Deshalb wurde die Flüssigkeit längere Zeit unter Einleiten von Wasserdampf anhaltend gekocht. Auf diese Weise wurde das Präparat analysenrein erhalten.

Analyse [1]):

Angew. Subst.:	Gefunden:	%
2.2433 g	1.7888 g WO_3	79.74 WO_3
1.5426 »	1.2177 » WO_3	78.94 WO_3
1.6121 »	0.0602 » Ni	4.75 NiO
1.5426 »	0.0546 » Ni	4.503 NiO
1.2101 »	19.8 ccm n/10-H_2SO_4	4.25 $(NH_4)_2O$
0.6207 »	9.84 ccm n/10-H_2SO_4	4.12 $(NH_4)_2O$
0.6669 »	0.1093 g Glühverlust	16 39 $H_2O + (NH_4)_2O$

$3(NH_4)_2O.2NiO.12WO_3\ 22H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:
$(NH_4)_2O$	4.47	4.25
NiO	4 30	4.503
WO_3	79.86	79.74
H_2O	11.64	11.51

0.9597 g Substanz verloren im Vakuum über P_2O_5 0.0737 g = 8.05 % = 15 Mol H_2O, d. h. das Salz enthält 7 Mol Konstitutionswasser.

Ein Versuch, aus dem Natriumsalz ein Bariumsalz darzustellen, analog dem von Barbieri beschriebenen, schlug fehl. Wenn man eine Suspension des Natriumsalzes mit Bariumchloridlösung versetzte, so schied sich sowohl beim Kochen als auch beim Schütteln in der Kälte weißes Bariumwolframat aus, während das Nickel in die Lösung überging.

Natriumsalz der Kupfer-Wolframsäure.

Darstellung: 35 g Natriumparawolframat werden in Wasser gelöst und die kalte Lösung mit einer kalten Lösung von etwa 3 g Kupfersulfat versetzt. Es scheidet sich dabei ein hellblaues Pulver ab, das sich anfänglich wieder auflöst. Man muß in der Kälte arbeiten, weil sich sonst das Salz zersetzt. Arbeitet man in der Wärme oder kocht man die Lösungen gar, so bildet sich grünes, amorphes Kupferwolframat.

[1]) NH_4 wurde alkalimetrisch bestimmt.

Analyse[1]):

Angew. Subst.:	Gefunden:	%
1.0598 g	0.8083 g WO_3	76.27 WO_3
0.9344 »	0.7114 » WO_3	76.13 WO_3
1.0598 »	0.0479 » Cu_2S	4.518 CuO
1.4702 »	0.0492 » Cu	4.189 CuO
1.0598 »	0.1201 » Na_2SO_4	4.958 Na_2O
1.4702 »	0.1718 » Na_2SO_4	5.099 Na_2O
0.5248 »	0.0757 » Glühverlust	14.43 H_2O

$3Na_2O.2CuO.12WO_3.30H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:
Na_2O	5.08	5.03
CuO	4.099	4.19
WO_3	76.06	76.20
H_2O	14.72	14.58

0.9029 g Substanz verloren im Vakuum über P_2O_5 0.1008 g = 11.16 % = 23 Mol H_2O, d. h. 7 Mol H_2O sind als Konstitutionswasser gebunden.

Natriumsalz der Kobalt-Wolframsäure.

Darstellung: 20 g Natriumparawolframat, in Wasser gelöst, werden mit einer wäßrigen Lösung von etwa 6 g Kobaltsulfat versetzt. Es scheidet sich aus der roten Lösung beim Stehen ein rosenrotes Pulver ab.

Analyse[2]):

Angew. Subst.:	Gefunden:	%
1.2756 g	0.9267 g WO_3	72.65 WO_3
1.2106 »	0.8669 » WO_3	71.61 WO_3
1.2756 »	0.0737 » Co	7.70 CoO
1.2106 »	0.0715 » Co	7.509 CoO
1.2756 »	0.04735 » Na_2SO_4	1.62 Na_2O
1.2106 »	0.05825 » Na_2SO_4	2.1 Na_2O
0.6932 »	0.1273 » Glühverlust	18.36 H_2

$1Na_2O.4CoO.12WO_3.40H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:
Na_2O	1.80	1.86
CoO	7.7	7.60
WO_3	71.9	72.13
H_2O	18.6	18.36

[1]) Cu wurde elektrolytisch bestimmt.
[2]) Co wurde elektrolytisch bestimmt.

Bei einer zweiten Darstellung wurde nach der Vorschrift von Gonzalez verfahren. Ich konnte dabei aber nicht das von ihm beschriebene Produkt isolieren.

Zu der siedenden Lösung von 20 g Natriumparawolframat wurde eine Lösung von Kobaltsulfat hinzugefügt, bis eben eine dauernde Trübung auftrat. Die Lösung färbte sich dabei dunkelblau-violett, und zwar war die Färbung so intensiv, daß die Lösung fast undurchsichtig wurde. Nach längerem Stehen kristallisierte wie vorher ein rosenrotes Salz aus.

Analyse:

Angew. Subst.:	Gefunden:	%
1.5219 g	1.0958 g WO_3	72.00 WO_3
1.5219 »	0.0710 » Co	5.931 CoO
1.5219 »	0.097 » Na_2SO_4	2.78 Na_2O
0.5543 »	0.1041 » Glühverlust	18.78 H_2O

$2\,Na_2O.3\,CoO.12\,WO_3.41\,H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:
Na_2O	3.2	2.78
CoO	5.81	5.931
WO_3	71.9	72.00
H_2O	19.0	18.78

Zinkparawolframat.

Darstellung: 20 g Natriumparawolframat wurden in Wasser gelöst und eine Lösung von 6 g Zinksulfat hinzugefügt. Ein anfänglich entstehender weißer Niederschlag löste sich wieder auf. Beim Stehen kristallisierte das Zinksalz in prachtvollen weißen Nädelchen aus, die abgesaugt und auf Ton getrocknet wurden.

Analyse [1]):

Angew. Subst.:	Gefunden:	%
1.8021 g	1.3099 g WO_3	72.69 WO_3
0.9657 »	0.7040 » WO_3	72.90 WO_3
1.8021 »	0.2223 » ZnS	10.3 ZnO
0.9657 »	0.1226 » ZnS	10.6 ZnO
1.4858 »	0.248 » Glühverlust	16.69 H_2O

$5\,ZnO.12\,WO_3.37\,H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:
ZnO	10.59	10.45
WO_3	72.76	72.79
H_2O	16.63	16.69

[1]) Die Zinkbestimmung wurde im Filtrat der WO_3-Bestimmung ausgeführt. Das Filtrat wurde essigsauer gemacht, mittels H_2S das Zn als ZnS ausgefällt und nach Erhitzen im Wasserstoffstrom als ZnS zur Wägung gebracht.

Wie aus der Analyse ersichtlich, enthält das gebildete Salz gar kein Alkali mehr, sondern ist ganz gewöhnliches Zinkparawolframat.

Konstitutionswasserbestimmung:

Entwässerung bei 78°, angew. Subst.: = 0.9023 g.

Zeit in Std. . . .	1	2	5	28
Verl. in %	7.32	8.35	9.36	12.2

Entwässerung bei 100°, angew. Subst.: = 0.8655 g.

Zeit in Std. . . .	1	4	27
Verl. in %	7.97	9.68	12.71
Verl. in Mol . . .			29 Mol

Das Ergebnis dieser Konstitutionswasserbestimmung stimmt mit den bei den übrigen Parawolframaten gefundenen nicht überein. Hier ergeben sich 7 bis 8 Mol Konstitutionswasser, so daß das Zinksalz vielleicht der einfachsten, eingangs in Erwägung gezogenen Formel $Zn_5H_{10}[H_2(WO_4)_6]_2 . 30H_2O$ entsprechen könnte. Man muß daher wohl annehmen, daß beim Zinksalz Anhydridbildung nicht eingetreten ist.

Betrachtet man zusammenfassend die zuletzt beschriebenen Verbindungen, so lassen sie verschiedene theoretische Auffassungen zu, zwischen denen zur Zeit wohl noch nicht entschieden werden kann. Schließt man sich der Anschauung Barbieris an, so stellen diese Verbindungen Derivate der Parawolframate dar, in denen der Wasserstoff des Anions durch Nickel oder Kobalt ersetzt ist. Geht man aus von der Formel für die Parawolframate, die ich vorher angegeben,

$$R_5H_2[H_2(WO_4)_3 \overset{(W_2O_7)_3}{\cdots} (WO_4)_3H_2]H_2R_5,$$

so kommt man für diese Verbindungen zu der Formel

$$R_3H_4[Ni(WO_4)_3 \overset{(W_2O_7)_3}{\cdots} (WO_4)_3Ni]H_4R_3.$$

Diese Formel verlangt, ebenso wie die für die Parawolframate, 4 Mol Konstitutionswasser. Während sich dieselben aber bei den Parawolframaten durch den Versuch bestimmen ließen, zeigte es sich bei den Kupfer- und Nickelverbindungen, daß sie 7 Mol Konstitutionswasser enthalten. Demgemäß könnten sie den analogen Verbindungen Barbieris entsprechen, und man könnte ihnen demgemäß die Formel $R_3H_7[Ni(Cu)(WO_4)_6] . xH_2O$ zuerteilen. Nun erscheint es allerdings fraglich, ob diese Verbindungen überhaupt noch als Heteropolysalze aufzufassen sind. Gegen diese

Auffassung spricht einmal die Unmöglichkeit, andere als Alkalisalze darzustellen und dann die Analyse der Kobaltsalze. Vergleicht man ihre Bruttoformel mit der der Parawolframate:

	$5\,R_2O$	$12\,WO_3$	x aq
$4\,CoO$	$1\,R_2O$	$12\,WO_3$	x aq
$3\,CoO$	$2\,R_2O$	$12\,WO_3$	x aq

so zeigt sich auf den ersten Blick, daß diese Verbindungen einfache Doppelsalze der Parawolframate mit CoO sind, in denen ein Teil des Alkalimetalls durch Co ersetzt ist.

III. Paramolybdänate.

Ähnlich wie bei den Wolframaten sind auch unter den Molybdaten Salze der verschiedensten, teils ziemlich komplizierten, Zusammensetzung bekannt. Auch hier kann man zwischen Para- und Metaverbindungen unterscheiden, die aber, wie ja schon eingangs erwähnt wurde, in ihrem analytischen Verhalten nicht so streng differenziert sind, wie die betreffenden Wolframate. Bekannt sind die Molybdate schon ebenso lange wie die Wolframate. Als erster hat Lotz[1]) die Analogie zwischen diesen beiden Verbindungsgruppen erkannt. Das Natriumparamolybdänat ist zuerst von Zenker[2]) dargestellt worden, das Kaliumsalz von Svanberg und Struve[3]). Die ersten Analysen dieser Verbindungen gaben wenig übereinstimmende Resultate. Erst Delafontaine[4]) und dann vor allem Ullik[5]) bestimmten die Formel dieser Verbindungen zu $3R_2O.7MoO_3$. Bis in die jüngste Zeit hinein hat man diese Formel als die richtige angesehen. Erst als für die Parawolframate die Zusammensetzung $5R_2O.12WO_3$ erwiesen war, wurde die analytische Untersuchung der Paramolybdate wieder aufgenommen, war es doch wahrscheinlich, daß bei der Analogie der Wolframate mit den Molybdaten den letzteren dann auch die Zusammensetzung $5R_2O.12MoO_3$ zukommen würde. Es haben dann vor allem Junius[6]) und nach ihm Sand und Eisenlohr[7]) diese Formel bestätigen können. Es ist demnach in den Paramolybdaten gleich den Parawolframaten das Verhältnis von Base zu Säure = 5 : 12.

[1]) Ann. **41**, 53.
[2]) J. prakt. Chem. **58**, 468.
[3]) J. prakt. Chem. **44**, 275.
[4]) J. prakt. Chem. **95**, 136.
[5]) Ann. **144**, 320.
[6]) Zeitschr. anorg. Chem. **46**, 428.
[7]) Zeitschr. anorg. Chem. **52**, 68.

Auch von den Paramolybdaten liegen einige Konstitutionswasserbestimmungen vor. Da sie auf die Formel $3R_2O.7MoO_3$ berechnet sind, haben sie für die vorliegende Arbeit weniger Interesse. Das Salz $3Na_2O.7MoO_3.22H_2O$ verliert beim Erhitzen auf 100° z. B. nach Zenker 23.33 %, nach Ullik 24.06 % (11 Mol) H_2O, während es an der Luft nur 8.96 % (8 Mol) H_2O abgibt.

Guanidinparamolybdat.

Darstellung: 25 g Natriumparamolybdat werden in Wasser gelöst und eine Lösung von etwa 10 g Guanidiniumchlorid hinzugefügt. Wenn man das ausgeschiedene, weiße Kristallpulver aus viel Wasser umkristallisiert, kann man es in prachtvoll ausgebildeten, zentimeterlangen Nadeln erhalten.

Da das Verhältnis von Basis zu Säure 5 : 12 feststand, führte ich nur einige orientierende analytische Bestimmungen aus, um den Wassergehalt festzustellen.

Analyse[1]):

Angew. Subst.:	Gefunden:	%
0.8283 g	0.5717 g MoO_3	69.02 MoO_3
0.4857 »	0.3378 » MoO_3	69.55 MoO_3
0.4512 »	0.3136 » MoO_3	69.51 MoO_3
0.2008 »	31.8 ccm N t = 23° b = 753 mm	17.8 % N

$5(CN_3H_6)_2O.12MoO_3.4H_2O$.

	Gefunden:	Berechnet:
N	17.04	17.8
MoO_3	69.5	69.53
H_2O	2.89	—

Konstitutionswasserbestimmung:

Entwässerung bei 78°, angew. Subst.: = 1.1007 g.

Zeit in Std.	1	2	6
Verl. in %	0.0181	0.0908	0.0918

Entwässerung bei 100°, angew. Subst.: = 1.1935 g.

Zeit in Std.	1	2	6
Verl. in %	0.0335	0.125	0.125

Es geht außer einer Spur Luftfeuchtigkeit praktisch nichts fort, d. h. also die 4 Mol Wasser sind konstitutiv gebunden.

Da dieses Salz sich infolge seiner Schwerlöslichkeit zu einer Leitfähigkeitsmessung nicht eignete, wurde dazu das leicht lös-

[1]) MoO_3 hinterbleibt als Glührückstand, N wird durch Verbrennung bestimmt.

liche Natriumsalz verwendet. Die Messung der äquivalenten Leitfähigkeit von $^1/_{10}(5\,Na_2O.12\,MoO_3.36\,H_2O)$ bei 25° ergab:

v:	16	32	64	128	256	512	1024
λ:	89.01	99.76	108.7	116.9	124.8	135.1	146.1

$$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 46.34.$$

Diese Bestimmung spricht für ein fünfbasisches Salz. Eine Bestimmung der sauren Wasserstoffionen durch Aufnahme der Neutralisationskurve ließ sich nicht ausführen, da die Leitfähigkeit bei dem geringsten Zusatz von Natronlauge anstieg, mithin Hydrolyse eingetreten war.

Wie ersichtlich, stimmen diese Ergebnisse durchaus mit den bei den Parawolframaten gefundenen überein. Die Paramolybdate entsprechen der Zusammensetzung $5\,R_2O.12\,MoO_3$, verhalten sich wie fünfbasische Salze und enthalten 4 Mol Konstitutionswasser. Will man für sie eine Konstitutionsformel aufstellen, so käme man zu der analogen Formulierung wie bei den Wolframaten und könnte dementsprechend vielleicht

$$R_5H_2[H_2(MoO_4)_3 \overbrace{\qquad\qquad}^{(Mo_2O_7)_3} (MoO_4)_3H_2]H_2R_5$$

dafür schreiben.

IV. Vanadinsäurehaltige Heteropolysalze.

Wie in der Einleitung schon angeführt, sind bei den bisherigen Betrachtungen über die Anwendung der Wernerschen Theorie auf die Heteropolyverbindungen die vanadinhaltigen Reihen nicht berücksichtigt worden, da ihre scheinbar komplizierte Zusammensetzung sich dem aufgestellten System nicht einfügen ließ. Die Formulierung derartiger Verbindungen wird nun eine wesentlich einfachere, wenn man die nach den Experimentalergebnissen der vorliegenden Untersuchung jedenfalls zulässige Annahme macht, daß auch in ihnen Wasser im komplexen Anion gebunden ist. Bevor man nun dieser Frage, die hier an den vanadin- und wolframsäurehaltigen Verbindungen geprüft werden sollte, näher treten konnte, mußte erst die in der Einleitung erwähnte Vorfrage erledigt werden. Zu dem Zweck wurden zunächst einige Grenzverbindungen der Vanadinsäurephosphate untersucht.

a) Verbindungen, die Vanadinsäure + Phosphorsäure enthalten.

Als erster führt Berzelius in seinem Lehrbuch eine Verbindung an, die Vanadin- und Phosphorsäure enthält. Er beschreibt

dieselbe als eine zitronengelbe Säure von der Formel $V_2O_5 . 3P_2O_5$, Ditte[1]) stellte zwei gelbe Säuren $V_2O_5 . P_2O_5 + 14\,aq$ und $2V_2O_5 . 3P_2O_5 . 9H_2O$ dar. Er beschreibt auch schon ein rotes Salz[2]) $3(NH_4)_2O . 4V_2O_5 . P_2O_5 + 16\,aq$ und zwei gelbe Salze $5(NH_4)_2O . 2V_2O_5 . P_2O_5 + 24\,aq$ und $5(NH_4)_2O . 3V_2O_5 . 2P_2O_5 + 24\,aq$. Nach ihm gewann Gibbs[3]) mehrere derartige Verbindungen. Eine gelbe Säure $6V_2O_5 . 7P_2O_5 . 3H_2O + 34\,aq$, eine rote Säure $20V_2O_5 . P_2O_5 . 6H_2O + 53\,aq$ und eine Anzahl von gelben Salzen, mehrere Ammoniumsalze, ein Kaliumsalz und ein Silbersalz. C. Friedheim[4]) hat alle diese Verbindungen einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Er unterscheidet zwischen den gelben Luteoverbindungen und den roten Purpureoverbindungen. Bei Nachprüfung der verschiedenen von Gibbs und Ditte angegebenen Analysen kommt er zu dem Resultat, daß viele Verbindungen teils falsch analysiert worden sind, teils aber wohl gar nicht in reinem Zustande vorgelegen haben.

Er gibt als beste Gewinnungsmöglichkeiten für die Purpureosalze, die für die vorliegende Untersuchung allein von Interesse sind, folgende an:

1) Man löse Vanadinsäure in phosphorsauren Alkalien.
2) Man setze sirupöse Phosphorsäure zu vanadinsauren Alkalien unter möglichster Vermeidung von höheren Temperaturen und am besten in konzentrierten Lösungen.

Die Nachprüfung der Darstellungsmethoden für die Friedheimschen Purpureosalze führte zu verschiedenen Beobachtungen, die hier den Einzelangaben vorangestellt sein mögen. Die Vanadinsäurephosphate sind außerordentlich empfindlich gegen hydrolytische Einflüsse. Es gelang nach den Angaben Friedheims, ein neutrales Ammoniumsalz der Grenzreihe nach der Formel $7(NH_4)_2O . 1P_2O_5 . 12V_2O_5 . 26H_2O$ zusammengesetzt zu erhalten. Dasselbe wird jedoch schon beim Umkristallisieren aus Wasser unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung eines sauren Salzes zersetzt. Das komplexe Anion ist nur dann beständig, wenn, wie ermittelt wurde, durch Anwendung eines geringen Überschusses von Phosphorsäure die Hydrolyse zurückgedrängt wird. Dies ist nicht mehr möglich, sowie eine stärkere Basis als Ammoniak in der Lösung vorhanden ist. Beim Kalium-, Caesium- und Rubidiumsalz kann man Verbindungen, die der gesättigten[5]) Grenzreihe

[1]) C. r. **102**, 757.
[2]) C. r. **102**, 1019.
[3]) Amer. Acad. Proc. **21**, 50.
[4]) Ber. **23**, 1530.
[5]) Z. anorg. Chem. **91**, 75.

angehören, nicht erhalten. Es bilden sich dort, entgegen den Angaben Friedheims, nur Salze der Zusammensetzung $5R_2O.1P_2O_5.10V_2O_5.xH_2O$, die zu der Reihe der sogenannten ungesättigten Grenzverbindungen gehören würden. Dadurch erklären sich die Angaben von Friedheim und seinen Schülern[1]), die bei gleichen Darstellungsmethoden des Kaliumsalzes dreimal verschieden zusammengesetzte Verbindungen erhalten haben.

Die Empfindlichkeit dieser komplexen Anionen gegen Hydrolyse tritt endlich auch darin zutage, daß bei der doppelten Umsetzung der wäßrigen Lösung der Alkalisalze mit Silbernitrat und Guanidiniumchlorid fast phosphorsäurefreie Niederschläge entstehen.

Ammoniumsalz.

Darstellung: Es wurden 14 g des käuflichen Ammoniumvanadats (12 Mol) in Wasser gelöst, mit 1.5 g Phosphorsäure ($1^1/_2$ Mol) vom spezifischen Gewicht 1.70 versetzt. Die auf dem Wasserbad eingeengte Lösung schied zunächst gelbe Krusten einer vanadinärmeren Verbindung ab. Aus dem weiter eingeengten Filtrat kristallisierten braunviolette Täfelchen aus. Um zu sehen, ob ein noch größerer oder gar kein Überschuß von Phosphorsäure die Ausbeute verbessern würde, wurden noch Versuche angesetzt mit 1 Mol und mit 2 Mol Phosphorsäure. Es zeigte sich dabei, daß die Ausbeute mit $1^1/_2$ Mol am besten war, und zwar resultierte hierbei ein siebenbasisches Salz. Da die Gewinnung des Salzes auf diesem Wege sehr von den Versuchsbedingungen abhängt, deren Optimum nicht bestimmt war, führten Wiederholungen dieses Versuches zu keinem Resultat. Anfänglich schied sich stets ein gelbes Salz ab und das Filtrat gab beim Eindampfen zwar etwas violettes Salz, das aber stark durchsetzt war von großen gelben Kristallen eines sauren Vanadats, so daß es in reiner Form nicht zu isolieren war.

Es wurden daher folgende Parallelversuche gemacht:

	I		II		III	
NH_4VO_3	2.9 g		2.9 g		2.9 g	
$(NH_4)_2HPO_4$	6.6 »	1 : 2 Mol	4.95 »	1 : $1^1/_2$ Mol	3.3 »	1 : 1 Mol
HCl in normaler Lösung	50 ccm		37.5 ccm		25 ccm	

Die wäßrigen Lösungen wurden zusammengebracht und eingeengt.

I schied hauptsächlich ein gelbes Salz ab neben wenig des gesuchten violetten, das gelbe geht aber durch Umkristallisieren in das violette über.

---

[1]) Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. III, 2, S. 147.

II schied hauptsächlich das violette Salz ab neben wenig gelbem, auch umkristallisierbar.

III desgleichen, nur in geringerer Ausbeute.

Mithin war II als am günstigsten erwiesen. Das nach dieser Methode dargestellte, durch Umkristallisieren ganz rein gewonnene Präparat ergab ein fünfbasisches Salz.

Ein durch Umkristallisieren reines Präparat läßt sich auch gewinnen, indem man eine wäßrige Lösung von $(NH_4)_2HPO_4$ auf 50—60° erwärmt und mit Vanadinsäure absättigt. Aus dieser Lösung kristallisiert beim Einengen das violette Salz.

Nun war aber die eigentliche Absicht, das siebenbasische Salz darzustellen und zu untersuchen Deshalb wurde noch ein Versuch angestellt. Es wurden 28 g Ammoniumvanadat in Wasser gelöst, mit 4.8 g Phosphorsäure versetzt und, um die Dissoziation zurückzudrängen, 50 ccm Normalsalzsäure hinzugefügt. Aus der eingeengten Lösung schied sich anfänglich etwas Vanadinsäure ab. Aus dem weiter eingeengten Filtrat kristallisierten die violetten Täfelchen, die schon ohne Umkristallisieren analysenrein waren. Die Analyse dieses nicht umkristallisierten Präparates ergab ein siebenbasisches Salz. Wurde die Lösung zu weit eingedampft, so schied sich neben dem violetten Salz ein saures Vanadat in großen Kristallen ab. Dieselben konnten aber durch Zusatz von kochendem Wasser und etwas Salzsäure wieder in Lösung gebracht werden.

Analyse[1]) des umkristallisierten Präparates:

Angew. Subst.:	Gefunden:	%
0.4102 g	29.3 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	65.1 V_2O_5
0.3504 »	25 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	65.1 »
0.4401 »	31.2 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	64.6 »
1.1094 »	0.0735 g $Mg_2P_2O_7$	3.98 P_2O_5
0.7645 »	0.0477 » »	4.22 »
0.9228 »	27.7 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4	7.81 $(NH_4)_2O$
0.7855 »	23.1 » »	7.66 »
0.872 »	25.3 » »	7.54 »
1.0934 »	0.3125 g Pt	7.63 »
1.1927 »	0.3649 » Glühverlust	30.59 $(NH_4)_2O + H_2O$

[1]) V_2O_5 wird jodometrisch nach Holverscheidt (Diss. Berlin 1890 bestimmt Zur Bestimmung der Alkalien wird $V_2O_5 + P_2O_5$ mit $Ba(OH)_2$) ausgefällt, aus dem Filtrat nach Entfernung des Ba mit H_2SO_4 die Alkalien als Sulfate bestimmt. Zur Phosphorsäurebestimmung wurde anfänglich die salzsaure Lösung der Substanz bis zur Blaufärbung mit H_2SO_3 reduziert, die überschüssige H_2SO_3 verkocht und nach schnellem Abkühlen die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat ausgefällt. Der Niederschlag wird in NH_3

$5(NH_4)_2O.1P_2O_5.12V_2O_5.44H_2O$.

Berechnet:		Gefunden:
$(NH_4)_2O$	7.68	7.66 %
P_2O_5	4.22	4.11 »
V_2O_5	64.8	64.85 »
H_2O	23.4	22.93 »

0.8152 g Substanz verloren im Vakuum über konzentrierter H_2SO_4 0.1505 g = 18.46 % = 35 Mol H_2O.

1.1326 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° 0.2139 g = 18.8 % = 35 Mol H_2O.

Das Salz enthält also 9 Mol Konstitutionswasser.

Analyse des nicht umkristallisierten Präparates:

Angew. Subst.:	Gefunden:	%
0.8762 g	39.99 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4	11.87 $(NH_4)_2O$
0.853 »	37.01 » »	11.49 »
0.3398 »	25.6 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	68.85 V_2O_5
0.237 »	18 ccm »	69.15 »
0.692 »	0.0506 g $Mg_2P_2O_7$	4.66 P_2O_5
1.0119 »	0.0695 » »	4.38 »

$7(NH_4)_2O.1P_2O_5.12V_2O_5.26H_2O$.

Berechnet:		Gefunden:
$(NH_4)_2O$	11.52	11.68 %
P_2O_5	4.49	4.52 »
V_2O_5	69.15	69.05 »
H_2O	14.81	14.75 »

Die Messung der äquivalenten Leitfähigkeit bei 25° ergab folgende Werte:

$^1/_{14}$-[$7(NH_4)_2O.1P_2O_5.12V_2O_5.26H_2O$].

v:	16	32	64	128	256	512	1024
λ:	83.8	94	104	114.2	122.6	132.4	141.5

$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 47.5$.

Kaliumsalz.

Darstellung: Das Kaliumsalz ist zu gewinnen aus Kaliumvanadat und Kaliumphosphat. Da mir kein Kaliumvanadat zur

---

gelöst, mit Magnesiamischung ausgefällt und die Phosphorsäure als $Mg_2P_2O_7$ zur Wägung gebracht. Da bei der Fällung mit Ammoniummolybdat leicht etwas Vanadinsäure mit ausfällt, wurde vor der Fällung der Hauptteil derselben entfernt. Zu dem Zweck wurde die Lösung der Substanz in konzentriertem Ammoniak mit festem Ammoniumchlorid versetzt, wobei der größte Teil des V_2O_5 als NH_4VO_3 ausfiel. Das Filtrat wurde weiter behandelt wie oben.

Verfügung stand, stellte ich mir dieses her durch Zusammenschmelzen von 15 g Vanadinsäure[1]) und 11 13 g Kaliumcarbonat im Platintiegel über dem Gebläse. Die weiße Schmelze wird in Wasser gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 44.76 g KH_2PO_4 versetzt. Es resultiert eine dunkelviolettbraune Lösung, die sich beim Erhitzen fast entfärbt, beim Abkühlen die ursprüngliche Farbe wieder annimmt, eine Erscheinung, die schon Ditte[2]) beobachtete. Nach dem Einengen auf dem Wasserbade kristallisieren dunkelviolettrote Täfelchen in reichlicher Ausbeute aus von dem gleichen Aussehen wie das Ammoniumsalz. Aus dem Filtrat kristallisierten bei weiterem Einengen gelbe Kristalle aus. Diese waren in Wasser mit violetter Farbe löslich und ergaben beim Umkristallisieren wieder die violetten Täfelchen.

Analyse:

Angew. Subst.:	Gefunden:	%
2.0695 g	0.1457 g $Mg_2P_2O_7$	4.49 P_2O_5
1.2802 »	0.093 » »	4.63 »
1.4080 »	0.0938 » »	4.25 »
0.362 »	21.5 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	54.19 V_2O_5
0.1864 »	11.1 » »	54.55 »
0.8105 »	0.2218 g K_2SO_4	14.05 K_2O
0.6847 »	0.178 » »	14.79 »
0.4685 »	0.1279 » Glühverlust	27.31 H_2O

$5K_2O.1P_2O_5.10V_2O_5.50H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:
K_2O	14.11	14.42 %
P_2O_5	4.25	4.45 »
V_2O_5	54.65	54.37 »
H_2O	26.96	27.31 »

0.911 g Substanz verloren im Vakuum über konzentrierter H_2SO_4 0.2436 g = 26.7 % H_2O.

Konstitutionswasserbestimmung:

Angew. Subst. = 0.8788 g.

Temperatur .	110°	120°	130°	140°	150°	160°	170°
Verl. in g . .	0.2122	0.2266	0.231	0.231	0.2366	0.2376	0.2386
Verl. in % .	24.14	25.778	26.278	26.278	26.915	27.028	27.141
Verl. in Mol .	$4H_2O$						

[1]) Die hier und auch später verwendete Vanadinsäure war erhalten worden durch schwaches Abrösten des käuflichen Ammoniumvanadats, bis der wäßrige Auszug derselben mit Neszlers Reagens keine Fällung mehr gab.

[2]) l. c.

Das Salz enthält also 2 Mol Konstitutionswasser. Die Messung der äquivalenten Leitfähigkeit bei 25° ergab:

$^1/_{10}$-($5\,K_2O.1\,P_2O_5.10\,V_2O_5.50\,H_2O$).

v:	16	32	64	128	256	512	1024
λ:	80.38	94.29	105.1	115.92	124.7	133.52	141.9

$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 47.61.$

Ein Versuch, ein dem siebenbasischen Ammoniumsalz analoges Kaliumsalz zu isolieren, schlug fehl. Es wurden 28 g Ammoniumvanadat in Wasser gelöst, 13.4 g Kaliumhydroxyd hinzugefügt und zur vollständigen Vertreibung des Ammoniaks zur Trockne verdampft. Dann wurde das gebildete Kaliumvanadat in Wasser gelöst, 4.8 g sirupöse Phosphorsäure und, um die Dissoziation zurückzudrängen, 75 ccm Normalsalzsäure hinzugefügt. Die eingeengte Lösung schied beim Erkalten zwar ein einheitliches violettes Salz ab. Dieses enthielt aber, wie schon die qualitative Untersuchung zeigte, noch beträchtliche Mengen von Ammoniak. Eine V_2O_5-Bestimmung zeigte, daß auch hier ein fünfbasisches Salz vorlag.

Caesiumsalz.

Darstellung: 3 g des Ammoniumsalzes werden in Wasser gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 2.91 g Caesiumchlorid versetzt. Das Caesiumsalz fällt sofort als dunkelrotbraunes Kristallpulver aus. Das aus Wasser umkristallisierte Salz zeigte unter dem Mikroskop teils Nadeln, teils Täfelchen in einheitlicher Farbe.

Analyse:

Angew. Subst.:	Gefunden:	%
0.7782 g	0.0422 g $Mg_2P_2O_7$	3.46 P_2O_5
0.485 »	0.2246 » Cs_2SO_4	36.09 Cs_2O
0.1626 »	8.5 ccm $Na_2S_2O_3$	47.67 V_2O_5
0.2785 »	0.0348 g Glühverlust	12.49 H_2O

$5\,Cs_2O.1\,P_2O_5.10\,V_2O_5.27\,H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:
Cs_2O	36.51	36.09 %
P_2O_5	3.62	3.46 »
V_2O_5	47.19	47.67 »
H_2O	12.60	12.49 »

Rubidiumsalz.

Darstellung: 3 g des Ammoniumsalzes werden in Wasser gelöst und mit 4.7 g Rubidiumsulfat in wäßriger Lösung versetzt.

Das Caesiumsalz scheidet sich sofort in einheitlichen braunroten Täfelchen aus, die schon ohne Umkristallisation analysenrein sind.

Analyse:

Angew. Subst.:	Gefunden:	%
0.4116 g	0.1521 g Rb_2SO_4	25.2 Rb_2O
0.6386 »	0.039 g $Mg_2P_2O_7$	3.89 P_2O_5
0.1982 »	10.48 ccm $Na_2S_2O_3$	48.23 V_2O_5
0.8389 »	0.1851 g Glühverlust	22.06 H_2O

$5\,Rb_2O\,.\,1\,P_2O_5\,.\,10\,V_2O_5\,.\,46\,H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:
Rb_2O	25.07	25.2 %
P_2O_5	3.8	3.89 »
V_2O_5	48.96	48.23 »
H_2O	22.2	22.06 »

Die entsprechenden Silber- und Guanidinsalze ließen sich nicht darstellen. Wurde die Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat oder Guanidiniumchlorid umgesetzt, so fiel sofort ein rötlichbrauner amorpher Niederschlag aus, der durch langes Erhitzen unter der Lauge in mikrokristallinische Form überging. Die Analyse dieser Substanzen ergab jedoch nur einen ganz minimalen Phosphorsäuregehalt, so daß diese Verbindungen hierher jedenfalls nicht gehören.

Wie in der Einleitung kurz erwähnt, waren die zuletzt beschriebenen Verbindungen aus dem Grunde zur Untersuchung gewählt worden, weil in ihnen laut den Angaben Friedheims Grenzverbindungen vorliegen, d. h. gemäß der Miolatischen Auffassung solche Verbindungen, bei denen der Sauerstoff des Anions vollständig durch den Säurerest ersetzt ist. Wie sich nun durch meine Analysen zeigte, ist nur das Ammoniumsalz als gesättigte Grenzverbindung aufzufassen. Weder vom Kalium noch vom Caesium und Rubidium ließen sich derartige Verbindungen darstellen. Das von Friedheim beschriebene Salz $7\,K_2O\,.\,1\,P_2O_5\,.\,12\,V_2O_5\,.\,26\,H_2O$ konnte von mir nicht isoliert werden.

Die Verbindungen waren daraufhin untersucht worden, ob sie den Rest VO_3 bezw. V_2O_6 oder H_2VO_4 bezw. $H_2V_2O_7$ substituiert enthalten. Wie nun die Konstitutionswasserbestimmungen beim Kaliumsalz ergeben haben, enthalten sie den Rest V_2O_6. Dem Kaliumsalz käme dann gemäß der Werner-Miolatischen Theorie die Konstitution

$$K_5H_2\left[P\begin{matrix}(V_2O_6)_5\\O\end{matrix}\right] \text{ oder } K_5\left[P\begin{matrix}(V_2O_6)_5\\H_2O\end{matrix}\right].\,24\,H_2O$$

zu. Zwischen diesen beiden Formeln läßt sich auf Grund der

experimentellen Daten nicht entscheiden. Die Formel verlangt 2 Mol Konstitutionswasser, was durch die Wasserbestimmung bestätigt worden ist. Das gleiche gilt für das Caesium- und das Rubidiumsalz.

Anders liegen die Verhältnisse bei dem Ammoniumsalz, das den gesättigten Typus repräsentiert. Man muß hier unterscheiden zwischen dem Salz, das gleich aus der ersten Lösung in analysenreiner Form auskristallisiert, und dem Salz, das erst durch Umkristallisieren rein gewonnen wird. Im ersten Falle erhält man ein siebenbasisches Salz, im zweiten Falle ein fünfbasisches, d. h. durch die Umkristallisation wird infolge Hydrolyse Basis abgespalten.

Dem siebenbasischen Salz käme die Formel zu:

$$(NH_4)_7[P(V_2O_6)_6] \cdot 13H_2O,$$

d. h. es enthält kein Konstitutionswasser. Die Leitfähigkeitsmessungen sprechen zwar nicht für ein siebenbasisches Salz. Da es aber, wie gesagt, sehr leicht hydrolytisch gespalten wird, so kann man den normalen Wert gar nicht erwarten.

Dem fünfbasischen Salz würde die Formel genügen:

$$(NH_4)_5H_2[P(V_2O_6)_6] \cdot 22H_2O.$$

Dieses Salz müßte demnach, auf die Bruttoformel berechnet, 2 Mol Konstitutionswasser enthalten. Nun ergaben die Konstitutionswasserbestimmungen aber 9 Mol Konstitutionswasser. Wie das zusammenhängt, ist vorderhand noch nicht zu entscheiden. Denn wenn man annähme, daß nicht V_2O_6, sondern $H_2V_2O_7$ substituiert wäre, müßte das Salz 14 Mol Konstitutionswasser enthalten.

Als Ergebnis der vorstehenden Untersuchungen kann man also annehmen, daß, wie es ja auch schon Werner[1]) getan hat der Rest V_2O_6 im Anion substituiert wird.

b) Verbindungen, die Vanadinsäure + Wolframsäure enthalten.

Die erste Verbindung, die Vanadinsäure und Wolframsäure enthält, hat Rammelsberg[2]) 1868 beschrieben. Er untersuchte das Produkt, das entstand, als er Essigsäure auf technisches Ammoniumvanadat einwirken ließ. Es zeigte sich, daß das Vanadat Wolframsäure enthielt, die in das Reaktionsprodukt mit eingegangen war. Er stellte für dasselbe die Formel $1(NH_4)_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 1WO_3 \cdot 6H_2O$ fest. Später hat Gibbs[3]) durch Kochen von Ammonium-

[1]) l. c. S. 148.
[2]) Ber. **1**, 161.
[3]) Amer. Chem. Journ. **5**, 378.

wolframat und Ammoniumvanadat eine Verbindung $4(NH_4)_2O.1V_2O_5.5WO_3.2H_2O.11aq$ dargestellt. Ditte[1]) erhielt durch Einwirkung von Vanadinsäure auf Ammoniumwolframat granatrote Kriställchen, denen er die Formel $2(NH_4)_2O.1V_2O_5.1WO_3.10H_2O$ zuschreibt. Einer eingehenderen Untersuchung hat dann Rosenheim[2]) die Vanadinwolframate unterzogen. Er unterscheidet bei der Einwirkung von Vanadinsäure auf Wolframate vor allem zwei Verbindungstypen, gelbe Kristalle, denen er die Formel $2R_2O.1V_2O_5.4WO_3.xaq$ zuerteilt, daneben granatrote Kriställchen, dieselben, die schon Ditte beschrieben hatte. Rosenheim erhielt diese Kristalle in sehr kleiner Ausbeute, so daß er nur sehr wenig Analysen ausführen konnte. Auf Grund derselben kommt er zu der Formel $1R_2O.1V_2O_5.4WO_3.xH_2O$. Etwas später beschäftigte sich Friedheim[3]) eingehend mit diesen Verbindungen und kommt dabei zu abweichenden Resultaten. Er gewann die granatroten Kriställchen in größerer Ausbeute, so daß er eine Anzahl gewissenhaft ausgeführter Analysen machen konnte. Als Ergebnis derselben stellt er für die roten Kristalle die Bruttoformel $4R_2O.3V_2O_5.12WO_3.xH_2O$ auf. Friedheim[4]) beschreibt außer diesen Verbindungen noch ein anderes Natriumsalz der Vanadinwolframsäure, das er durch Einwirkung von 1 Mol Natriumparawolframat auf 14 Mol Natriumvanadat gewonnen hat. Dieses Salz, von der Farbe und dem Aussehen des Kaliumbichromats, entspricht der Formel $5Na_2O.3V_2O_5.6WO_3$. In jüngster Zeit hat W. Prandtl[5]) die Untersuchung all dieser Verbindungen wieder aufgenommen, und zwar zwecks struktureller Aufklärung. Er beschränkt sich lediglich darauf, die Verbindungen in molekularer Form zu schreiben und stützt sich dabei auf die Arbeit von Düllberg[6]) über die Konstitution der Vanadate.

1. Gelbe Vanadinsäure-Wolframate.

Nach den Angaben von Rosenheim und später von Friedheim erhält man durch Absättigen wäßriger, siedender Lösungen von Alkaliparawolframaten mit Vanadinsäure beim langsamen Kristallisieren neben größeren Mengen der Salze dieser Reihe

[1]) C. r. **102**, 1019.
[2]) Ann. **251**, 197.
[3]) Ber. **23**, 1519.
[4]) Z. anorg. Chem. **6**, 13.
[5]) Z. anorg. Chem. **73**, 234; **79**, 97; **92**, 198; **93**, 45. Ber. **48**, 692; wird fortgesetzt.
[6]) Z. phys. Chem. **45**, 129.

kleinere Mengen der später zu behandelnden roten Reihe. Aus den Alkalisalzen der gelben Reihe kann man durch doppelte Umsetzung Barium-Silber- und Guanidinsalze darstellen. Zu den vorliegenden Versuchen, die sich lediglich mit den Strukturverhältnissen dieser Verbindungen beschäftigten, wurden dieselben nach dieser Methode dargestellt.

Gelbes Natriumsalz.

Darstellung: 50 g Natriumparawolframat werden unter Kochen und gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf mit Vanadinsäure abgesättigt. Von überschüssiger Vanadinsäure wird abfiltriert und auf dem Wasserbade sehr stark eingedampft. Aus der sirupösen, rotgelben Lösung kristallisierten im Vakuumexsiccator über konzentrierter H_2SO_4 nach längerem Stehen prachtvoll ausgebildete, rotgelbe Kristalle, die durch Zentrifugieren von der anhaftenden Lauge befreit wurden. Die beiden ersten Anschüsse lieferten das reine Salz, erst die nächsten Anschüsse lieferten ein ziemlich schmieriges, rotes Produkt. Beim Stehenlassen bis zur Trockne wurde kein Zersetzungsprodukt beobachtet.

Das gelbrote Salz ist außerordentlich leicht in Wasser löslich und gibt die Wolframsäurereaktion, d. h. beim Erwärmen seiner Lösung mit Salzsäure scheidet sich Wolframsäure aus.

Analyse[1]):

Angew. Subst.:	Gefunden:	%
0.5907 g	8.05 ccm $Na_2S_2O_3$	12.43 V_2O_5
0.531 g	7.22 » »	12.40 »
1.388 »	1.0405 g $WO_3 + V_2O_5$	74.96 $WO_3 + V_2O_5$
0.566 »	0.4214 » »	74.46 »
1.388 »	0.2683 » Na_2SO_4	8.43 Na_2O
0.566 »	0.104 » »	8.02 »
0.2314 g	0.0399 » Glühverlust	17.28 H_2O

[1]) Die Bestimmung der Vanadinsäure wurde nach Holverscheidt jodometrisch ausgeführt unter Zusatz einiger Tropfen sirupöser Phosphorsäure, um die Wolframsäure in Lösung zu halten. Vanadinsäure + Wolframsäure wurde mittels Quecksilberoxydulnitrat ausgefällt, die Lösung durch Zusatz von geschlämmtem Quecksilberoxyd neutralisiert. Beim Glühen der Niederschläge hinterblieb $V_2O_5 + WO_3$, das als solches gewogen wurde. Die Wolframsäure wurde aus der Differenz bestimmt. Eine direkte Bestimmungsmethode ließ sich nicht finden. Die Alkalien wurden aus dem Filtrat der Quecksilberniederschläge bestimmt, aus dem nach Ansäuern mit H_2SO_4 mittels H_2S das überschüssige Quecksilber ausgefällt wurde. Das Filtrat wurde eingedampft und die Alkalien als Sulfate zur Wägung gebracht.

$2\,Na_2O.1\,V_2O_5.4\,WO_3.14\,H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:
Na_2O	8.34	8.22 %
V_2O_5	62.44	62.3 »
WO_3	12.24	12.415 %
H_2O	16.95	17.07 %

Konstitutionswasserbestimmung:

Angew. Subst.: = 1.1546 g.

Temperatur .	110°	120°	130°	140°	150°	160°	170°
Verl. in g .	0.1628	0.1634	0.1637	0.1637	0.164	0.164	0.164
Verl. in % .	14.1	14.15	14.18	14.18	14.21	14.21	14.22
Verl. in Mol .	12 Mol						

Das Salz enthält also 2 Mol Konstitutionswasser.

Die Messung der äquivalenten Leitfähigkeit bei 25° ergab:

$^1/_4$-$(2\,Na_2O.1\,V_2O_5.4\,WO_3.14\,H_2O)$.

v:	32	64	128	256	512	1024
λ:	89.33	99.64	109.7	118.1	124.4	133.04

$$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 43.71.$$

Eine Neutralisationskurve ließ sich nicht aufnehmen, da die Lösung beim geringsten Zusatz von Natronlauge hydrolysierte.

Gelbes Bariumsalz.

Darstellung: 50 g Natriumwolframat werden wieder mit Vanadinsäure abgesättigt und zu der filtrierten Lösung etwas mehr als die äquivalente Menge, d. h. etwa 20 g $BaCl_2.2\,H_2O$ hinzugefügt. Beim Einengen der rotgelben Lösung schied sich zunächst etwas gelbes Vanadat ab. Aus dem Filtrat kristallisierten im Exsiccator über konzentrierter H_2SO_4 prachtvoll ausgebildete, sechsseitige Prismen neben wenig kleinen, granatroten Kriställchen. Die Kristalle wurden zunächst rein mechanisch ausgesucht, die großen rot-gelben zwecks weiterer Reinigung einmal aus Wasser umkristallisiert. Dabei zeigte es sich, daß sie in wäßriger Lösung beim Kochen zersetzt, d. h. hydrolytisch gespalten wurden. Die Umkristallisation ließ sich aber durchführen, wenn man dem Wasser einige Tropfen Essigsäure zusetzte, wodurch die Hydrolyse auf ein Minimum reduziert wird. Das Salz, das an der Luft schnell verwittert, zeigt die Wolframsäurereaktion.

Analyse [1]):

Angew. Subst.:	Gefunden:	%
0.4348 g	5.6 ccm $Na_2S_2O_3$	11.74 V_2O_5
0.6066 »	7.25 » »	10.9 »
0.7307 »	0.208 g $BaSO_4$	18.70 BaO
0.8193 »	0.2353 » »	18.81 »
0.8193 »	0.4871 » $WO_3 + V_2O_5$	66.66 $WO_3 + V_2O_5$
0.611 »	0.0877 » Glühverlust	14.37 H_2O

$2BaO.1V_2O_5.4WO_3.13H_2O.$

Berechnet:		Gefunden:
BaO	18.61	18.75 %
V_2O_5	11.07	11.32 »
WO_3	56.08	55.34 »
H_2O	14.23	14.37 »

Konstitutionswasserbestimmung:

Angew. Subst.: = 0.7156 g.

Temp.	110°	120°	130°	140°	150°	160°	170°
Verl. in g	0.0929	0.0931	0.0933	0.0933	0.0934	0.0938	0.0944
Verl. in %	12.9	13.01	13.04	13.04	13.05	13.11	13.19
Verl. in Mol	12 Mol						

Das Salz enthält also 1 Mol Konstitutionswasser.

Gelbes Guanidinsalz.

Darstellung: 31.34 g $(NH_4)_{10}W_{12}.O_{41}.5H_2O$ werden in Wasser gelöst und dazu eine wäßrige Lösung von 7.03 g Ammoniumvanadat und 40 ccm Normalsalzsäure hinzugefügt. Die Lösung wurde mit Guanidiniumchlorid im Überschuß versetzt und eingeengt. Es schieden sich gelbe Nadeln in großer Ausbeute ab, die durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser analysenrein in feinen, gelben Nädelchen erhalten wurden. Dasselbe Salz kann auch analog den vorher beschriebenen gewonnen werden, wenn man eine Lösung von Natriumparawolframat mit Vanadinsäure absättigt und überschüssiges Guanidiniumchlorid hinzufügt.

---

[1]) Zur Ba-Bestimmung wurde aus der wäßrigen Lösung Ba mittels $(NH_4)_2CO_3$ ausgefällt, $BaCO_3$ in HCl gelöst, mit H_2SO_4 ausgefällt und als $BaSO_4$ zur Wägung gebracht. Das Filtrat des $BaCO_3$-Niederschlages wurde in einem gewogenen Porzellantiegel eingedampft und lieferte so direkt die Summe der Oxyde $WO_3 + V_2O_5$.

Analyse:

Angew. Subst.:	Gefunden:	%
0.1478 g	16.2 ccm N, t = 20°, b = 742 mm	19.75 $(CN_3H_6)_2O$
0.09852 »	10.8 » N, t = 20°, b = 745 mm	19.35 »
0.5039 »	7.1 » $Na_2S_2O_3$	12.85 V_2O_5
0.497 »	6.9 » »	12.66 »
0.196 »	0.1557 g $WO_3 + V_2O_5$	79.44 $WO_3 + V_2O_5$

$2(CN_3H_6)_2O.1V_2O_5.4WO_3.1H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:
$(CN_3H_6)_2O$	19.43	19.55
V_2O_5	13.00	12.75
WO_3	66.28	66.59
H_2O	1.28	1.11

Konstitutionswasserbestimmung:

Angew. Subst.: = 0.5065 g.

Verl. bei 110° = 0.0007 g = 0.138 %, d. h. es geht praktisch nichts fort. Das Salz enthält also 1 Mol Konstitutionswasser.

Die Messung der äquivalenten Leitfähigkeit bei 25° ergab:

$^1/_4[2(CN_3H_6)_2O.1V_2O_5.4WO_3.1H_2O].$

v:	32	64	128	256	512	1024
λ:	85.3	95.2	104.08	114	125	131.32

$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 46.02.$

Rotgelbes Silbersalz.

Darstellung: Eine nicht zu konzentrierte Lösung des gelben Natriumsalzes wird mit einer konzentrierten Silbernitratlösung versetzt, wobei das Silbersalz als rotgelber, mikrokristallinischer Niederschlag sofort quantitativ unter fast vollständiger Entfärbung der Lösung ausfällt. Das Salz, das in kaltem Wasser ganz unlöslich ist, wird durch heißes Wasser zersetzt.

Analyse[1]):

Angew. Subst.:	Gefunden:	%
0.7754 g	0.2746 g AgCl	28.63 Ag_2O
1.3253 »	0.473 » »	28.85 »
1.3253 »	0.9035 » $WO_3 + V_2O_5$	68.18 $WO_3 + V_2O_5$
0.3267 »	3.9 ccm $KMnO_4$	10.76 V_2O_5
0.480 »	6.2 ccm »	11.8 »
1.2998 »	0.0369 g Glühverlust	2.84 H_2O

[1]) Die V_2O_5-Bestimmung konnte aus bisher unerklärlichen Gründen nicht wie üblich vorgenommen werden. Äußerlich verlief die Destillation ganz normal, aber sie lieferte viel zu hohe Werte, die zudem nicht die geringste Übereinstimmung zeigten. Deshalb wurde die Vanadinsäure nach Rosenheim

$2\,Ag_2O.1\,V_2O_5.4\,WO_3.2\,H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:
Ag_2O	28.81	28.85 %
V_2O_5	11.30	11.28 »
WO_3	57.63	56.90 »
H_2O	2.23	2.84 »

Konstitutionswasserbestimmung:

1.3607 g Substanz gaben im Vakuum über P_2O_5 nichts ab, d. h. das Salz enthält 2 Mol Konstitutionswasser.

Geht man von den Voraussetzungen aus, die den ganzen vorliegenden Untersuchungen zugrunde gelegt wurden und berücksichtigt ferner die aus dem vorigen Abschnitt gezogenen Folgerungen, daß V_2O_6 in den komplexen Anionen W_2O_7 äquivalent ist, so sind für die vorliegenden Verbindungen die folgenden beiden Formeln zu erwägen.

$$\text{I. } R_4H_4\left[H_2\begin{pmatrix}(WO_4)_4\\(VO_3)_2\end{pmatrix}\right] \qquad \text{II. } R_8H_2\left[H_2\begin{pmatrix}(W_2O_7)_4\\(V_2O_6)_2\end{pmatrix}\right].$$

Nach Formel I würden, auf die Bruttoformel $2\,R_2O.1\,V_2O_5.4\,WO_3.x\,H_2O$ berechnet, 3 Mol Wasser konstitutiv gebunden sein, nach Formel II 1 Mol. Für die letztere Annahme würde, wie ersichtlich, das Ergebnis beim Barium- und Guanidiniumsalz sprechen, während der Befund, daß das Natrium- und Silbersalz 2 Mol Konstitutionswasser enthalten, mit keiner von beiden Formeln übereinstimmt. Gegen II spricht aber die Tatsache, daß diese Reihe nicht Meta-, sondern Parawolframatreaktion aufweist und nach der vorher entwickelten Annahme demgemäß nicht W_2O_7, sondern WO_4-Reste in der »Seitenkette« enthalten sollte. Es bleibt also die Wahrscheinlichkeit, daß tatsächlich Formel I das einfachste, ideale Bild der Konstitution wiedergibt, daß aber das reale Bild dadurch etwas verschoben wird, daß diese einfachen Moleküle unter Wasseraustritt sich noch polymerisieren, ähnlich wie es vorher für die Parawolframate und -Molybdate angenommen worden war. Mit der Formel I stimmen auch die Werte, die bei Bestimmung der äquivalenten Leitfähigkeit des Natrium- und des Guanidiniumsalzes erhalten wurden, durchaus befriedigend überein.

(l. c.) manganometrisch bestimmt, nachdem das Silber mittels einer konzentrierten KOH-Lösung als Ag_2O ausgefällt worden war. Zur Silberbestimmung wurde die Suspension des Salzes in Wasser mit NaCl-Lösung gekocht und das abgeschiedene AgCl zur Wägung gebracht. Im Filtrat wurde die Bestimmung der Säuren wie üblich vorgenommen.

2. Rote Vanadinsäure-Wolframate.

Ein rotes Natriumsalz ließ sich analysenrein nicht erhalten. Wurden die von ausgeschiedenem gelben Natriumsalz abfiltrierten Laugen über H_2SO_4 weiter eingeengt, so schied sich zwar ein rotes Salz aus. Da dasselbe aber enorm leicht löslich ist und mithin nur aus ganz sirupöser Lauge sich ausscheidet, war es unmöglich, dasselbe frei von Nebenbestandteilen zu erhalten. In sehr guter Ausbeute ließ sich dagegen ein rotes Ammoniumsalz gewinnen, da nur hier das rote Salz schwerer löslich ist als das gelbe.

Rotes Ammoniumsalz.

Darstellung: 50 g Ammoniumwolframat werden mit Vanadinsäure abgesättigt. Es resultiert dabei eine tiefrote Lauge, die nach dem Einengen auf dem Wasserbad in mehreren Anschüssen nur rein granatrote, gut ausgebildete Kriställchen ausschied. Erst in den letzten Anschüssen kristallisierte neben dem roten wenig des entsprechenden gelben Salzes aus. Die roten Kristalle, in Wasser leicht löslich, zeigen die Reaktion der Metawolframate, d. h. beim Kochen mit Salzsäure scheiden sie keine Wolframsäure aus.

Analyse:

Angew. Subst.	Gefunden:		%	
1.2452 g	26.5 ccm	H_2SO_4	5.54	$(NH_4)_2O$
0.498 »	10.8 »	»	5.63	»
0.5522 »	11.4 »	»	5.37	»
0.8741 »	18.4 »	»	5.47	»
0.7798 »	17.6 »	»	5.87	»
0.6121 »	7.7 »	$Na_2S_2O_3$	11.36	V_2O_5
0.5485 »	6.5 »	»	10.9	»
1.0295 »	12.9 »	»	11.45	»
0.7545 »	9.7 »	»	11.77	»
0.4286 »	0.3437 g	$WO_3 + V_2O_5$	80.19	$WO_3 + V_2O_5$
0.4286 »	0.0849 »	Glühverlust	19.76	$H_2O + (NH_4)_2O$

$$5\,(NH_4)_2O\,.\,3\,V_2O_5\,.\,14\,WO_3\,.\,37\,H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
$(NH_4)_2O$	5.56	5.57 %
V_2O_5	11.56	11.37 »
WO_3	68.81	68.82 »
H_2O	14.11	14.19 »

0.3665 g verloren im Vakuumexsiccator über P_2O_5 0.0445 g = 12.14 % = 32 Mol H_2O.

Konstitutionswasserbestimmung:

Bei 78°, angew. Subst.: = 1.4507 g.

Zeit in Std. . . .	1	4	28	52
Verl. in % . . .	6.32	11.6	11.93	12.16
Verl. in Mol . . .				32 Mol

Bestimmung bei 100°, angew. Subst.: = 1.2135 g.

Zeit in Std.	1	4	28
Verl. in %	12.2	12.76	13.34

Bei 100° zersetzte sich das Salz, es entwich Ammoniak. Das Salz enthält also 5 Mol Konstitutionswasser.

Rotes Bariumsalz.

Darstellung: Wie schon oben erwähnt, bildete sich neben dem gelben Bariumsalz einiges rotes Salz, das durch Aussuchen von dem gelben getrennt worden war. Die späteren Anschüsse lieferten dann sehr viel des roten Salzes neben wenig des gelben. Um es analysenrein zu erhalten, wurde es einmal aus wenig Wasser umkristallisiert. Eine zweite Gewinnung war die aus dem roten Ammoniumsalz. Zu dem Zweck wurde die Lösung des Ammoniumsalzes mit der äquivalenten Menge Bariumchlorid versetzt. Beim Einengen schied sich das rote Salz ab, das allerdings, wie sich bei der Analyse herausstellte, noch ein wenig Ammoniak enthielt.

Analyse:

Angew. Subst.:	Gefunden:	%
0.4307 g	4.9 ccm $Na_2S_2O_3$	10.38 V_2O_5
0.7944 »	8.8 » »	10.18 »
1.2381 »	0.2498 g $BaSO_4$	13.25 BaO
0.8653 »	0.1766 » »	13.16 »
0.9077 »	0.6576 » $WO_3 + V_2O_5$	72.45 $WO_3 + V_2O_5$
1.3721 »	0.9902 » »	72.17 »
0.7909 »	0.1151 » Glühverlust	14.55 $(NH_4)_2O + H_2O$
1.0113 »	0.1482 » »	14.65 »

$0.5\,(NH_4)_2O \cdot 4.5\,BaO \cdot 3\,V_2O_5 \cdot 14\,WO_3 \cdot 42\,H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
$(NH_4)_2O$	0.49	0.48 %
BaO	13.10	13.20 »
V_2O_5	10.36	10.28 »
WO_3	61.67	62.03 »
H_2O	14.35	14.12 »

Rotes Guanidinsalz.

Darstellung: Wenn man eine Lösung von Natriumparawolframat mit Vanadinsäure absättigt und die Lauge mit Guanidiniumchlorid

versetzt, so scheidet sich neben dem gelben Salz auch ein wenig des roten ab, das sich aber in kochender Lösung zersetzt. Kristallisiert man das zuerst erhaltene Salz aus viel Wasser bei etwa 60° um, so läßt sich eine sehr kleine Menge rötlicher Plättchen gewinnen. Wurde eine warme Lösung des roten Bariumsalzes mit Guanidiniumchlorid versetzt, so schieden sich auch zuerst die rötlichen Plättchen ab. Wurden die Lösungen heiß abgesaugt, so konnten die Plättchen, allerdings auch nur in sehr kleiner Ausbeute, rein erhalten werden. Von der Voraussetzung ausgehend, daß dieses Salz wie das analoge Barium- und Ammoniumsalz auf 3 Mol V_2O_5 14 Mol WO_3 enthalten würde, wurde der Versuch gemacht, das Salz durch Zusammenbringen von Vanadinsäure und Wolframsäure in dem genannten Verhältnis darzustellen. Zu dem Zweck wurden 15.65 g $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}5H_2O$, 2.8 g NH_4VO_3 und 26 ccm Normalsalzsäure in wäßriger Lösung zusammengebracht und mit einem Überschuß von Guanidiniumchlorid versetzt. Es schied sich zwar wenig der roten Plättchen ab, daneben aber so viel gelbe Nadeln, daß die Plättchen nicht isoliert werden konnten. Am besten war das Salz zu erhalten durch doppelte Umsetzung aus dem roten Ammoniumsalz mit Guanidiniumchlorid.

Analyse:

Angew. Subst.:	Gefunden:	%
0.1224 g	9.8 ccm N, t = 20°, b = 748 mm	14.53 $(CN_3H_6)_2O$
0.1761 »	13.4 » N, t = 16°, b = 763 »	14.15 »
0.2676 »	3.35 » $Na_2S_2O_3$	11.41 V_2O_5
0.4025 »	5.2 » »	11.8 »
0.5006 »	0.4056 g $WO_3+V_2O_5$	81.8 $WO_3+V_2O_5$
0.2066 »	0.1676 » »	81.12 »

$5(CN_3H_6)_2O.3V_2O_5.14WO_3.11H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:
$(CN_3H_6)_2O$	14.55	14.34 %
V_2O_5	11.68	11.61 »
WO_3	69.52	69.85 »
H_2O	4.23	4.54 »

0.7823 g Substanz vorloren im Vakuum über P_2O_5 0.0202 g = 2.58 % = etwa 6 Mol H_2O. Das Salz enthält also 5 Mol Konstitutionswasser.

Rotes Caesiumsalz.

Um noch mehr Belege für die Konstitution dieser Salze zu liefern, wurde noch ein Caesiumsalz dargestellt, das, da es ziemlich schwer löslich ist, leicht in sehr reiner Form zu gewinnen ist. Außerdem haben diese schwer löslichen Salze den Vorteil,

mit sehr wenig Kristallwasser, wenn nicht gar ohne Kristallwasser zu kristallisieren.

Darstellung: 10 g rotes Ammoniumsalz wurden heiß gelöst und mit einer heißen Lösung von 4 g Caesiumchlorid versetzt, wobei sich sofort ein granatroter, feinkristallinischer Niederschlag abschied. Da das reinste käufliche Caesiumsalz meist etwas Kaliumsalz enthält, so war auch in dem gebildeten Produkt ein Teil des Caesiums durch Kalium isomorph vertreten. Der Gehalt an K_2O ließ sich durch indirekte Analyse bestimmen.

Analyse:

Angew. Subst.:	Gefunden:	%
0.2839 g	3.3 ccm $Na_2S_2O_3$	10.6 V_2O_5
0.4318 »	5.05 » »	10.7 »
1.5128 »	0.672 g $WO_3 + V_2O_5$	74.58 $WO_3 + V_2O_5$
0.7636 »	0.5672 » »	74.28 »
0.7468 »	0.5574 » »	74.64 »
0.7636 »	0.2405 » $Cs_2SO_4 + K_2SO_4$	24.52 $Cs_2O + K_2O$
0.7468 »	0.2415 » »	25.18 »
	0.2405 » »	0.1824 g $BaSO_4$
	0.2415 » »	0.1916 » »
0.7468 »	0.05147 g K_2SO_4	3.726 K_2O
0.7468 »	0.19003 » Cs_2SO_4	19.74 Cs_2O
0.5224 »	0.0146 » Glühverlust	2.79 H_2O

$$5\ \begin{matrix}3.6\,Cs_2O\\1.4\,K_2O\end{matrix} \cdot 3\,V_2O_5 \cdot 14\,WO_3 \cdot 7\,H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
K_2O	2.6	3.73
Cs_2O	20.01	19.74
V_2O_5	10.77	10.7
WO_3	64.11	63.9
H_2O	2.49	2.79

Konstitutionswasserbestimmung:

bei 78°, angew. Subst.: = 0.6946 g.

Zeit in Std. . . .	1	4	28
Verl. in % . . .	0.5	0.5	0.5615

bei 100°, angew. Subst.: = 0.6876 g.

Zeit in Std. . . .	1	4	28
Verl. in % . . .	0.538	0.552	0.7417
Verl. in Mol . .			2 Mol

Das Salz enthält also 5 Mol Konstitutionswasser.

Wie oben erwähnt, hatte Friedheim für diese Salze die Formel $4R_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 12WO_3 \cdot xH_2O$ aufgestellt. Meine sämtlichen

Analysen dagegen ergaben übereinstimmend die Formel $5R_2O.3V_2O_5.14WO_3.xH_2O$. Da ich die roten Salze in guter Ausbeute dargestellt hatte, und demgemäß eine große Anzahl von Analysen ausführen konnte, scheint mir ein Zweifel hinsichtlich der Zusammensetzung dieser Verbindungen nicht mehr zu bestehen.

Entsprachen die gelben Salze den Parawolframaten, so entsprechen die zuletzt beschriebenen roten Salze den Metawolframaten, d. h. also, gemäß der obigen Annahme müßten in einer Konstitutionsformel die »Seitenketten« W_2O_7-Reste enthalten. Die komplizierte Molekularformel nun dieser Verbindungen verlangt auch eine dementsprechend komplizierte Konstitutionsformel. Derartige Formulierungen haben A. Rosenheim und A. Traube[1]) für eine Reihe ungesättigter Heteropolysalze versucht, und sie haben nach dem Vorbild von Miolati aus der Wernerschen Theorie die Strukturbilder »mehrkerniger« Formeln mit »Brückenbindung« abgeleitet. Wendet man die dort gezogenen Folgerungen auf den vorliegenden Fall an, so wäre hier die Formel:

$$R_5H_3\left[\begin{matrix}(W_2O_7)_3\\(VO_3)_3\end{matrix}H_2\right]-W_2O_7-\left[H_2\begin{matrix}(W_2O_7)_3\\(VO_3)_3\end{matrix}\right]H_3R_5$$

in Erwägung zu ziehen. Mit dieser Annahme stimmt die Tatsache überein, daß die von mir untersuchten Salze 5 Mol Konstitutionswasser enthalten.

Es möge hier hervorgehoben werden, daß diese Formeln lediglich ein Bild der experimenteli gefundenen Tatsachen auf Grund der gemachten Annahmen wiedergeben sollen, und daß keineswegs behauptet werden kann, daß die gewählte Gruppierung in diesem komplizierten Bilde die für diesen Fall einzige Möglichkeit darstellt. Jedenfalls — und das ist das wesentliche Resultat dieser Versuche — ist mit vollständiger Bestimmtheit zu sagen, daß diese komplexen Anionen Wasser enthalten, das, ohne die Verbindung vollständig zu zerstören, nicht entfernt werden kann.

3. Bichromatfarbenes Natriumsalz.

Darstellung: Zur Gewinnung dieses Salzes wurden die von Friedheim[2]) gegebenen Vorschriften befolgt. Da mir kein Natriumvanadat zur Verfügung stand, stellte ich mir dieses her, indem ich 6.2 g Vanadinsäure in einer wäßrigen Lösung von 2.78 g Natriumhydroxyd auflöste. Zu dieser Lösung wurden 13.5 g Natrium-

[1]) l. c.
[2]) l. c.

parawolframat hinzugefügt. Beim Einengen über konzentrierter H_2SO_4 kristallisierten aus der rotgelben Lösung Kristalle von der gleichen Farbe und dem gleichen Habitus wie Kaliumbichromat aus. Das Salz zeigte die Reaktion der Parawolframsäure.

Analyse:

Angew. Subst.:	Gefunden:	%
0.8895 g	0.2376 g Na_2SO_4	11.6 Na_2O
0.445 »	0.11115 » »	10.9 »
0.8895 »	0.5985 » $WO_3 + V_2O_5$	67.28 $WO_3 + V_2O_5$
0.445 »	0.3021 » »	67.88 »
0.4821 »	10.15 ccm $Na_2S_2O_3$	19.2 V_2O_5
0.3214 »	6.75 » »	19.19 »
0.667 »	0.1428 g Glühverlust	21.4 H_2O

$5\,Na_2O\,.\,3\,V_2O_5\,.\,6\,WO_3\,.\,33\,H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:
Na_2O	10.90	11.25 %
V_2O_5	19.21	19.2 »
WO_3	48.97	48.38 »
H_2O	20.90	21.4 »

1.0125 g Subst. verloren im Vakuum über P_2O_5 18.15 % = 29 Mol H_2O.

Das Salz enthält also 4 Mol Konstitutionswasser.

Die analogen Kalium- und Ammoniumsalze lassen sich auf dieselbe Art darstellen. Da ihre Analyse aber nichts Neues versprach, wurden sie zwar einmal in kleinen Proben dargestellt, aber nicht weiter untersucht.

Diese Salze schließen sich in ihrem Verhalten den zuerst beschriebenen gelben Verbindungen an, da sie ja auch wie diese die Parawolframatreaktion zeigen. Als Konstitutionsformel käme demgemäß etwa die folgende in Frage:

$$Na_5H_2\left[H_2\begin{matrix}(WO_4)_3\\(VO_3)_3\end{matrix}\right].\,29\,H_2O.$$

Sie verlangt 4 Mol Konstitutionswasser, was durch die Analyse ja bestätigt worden war.

Zusammenfassung der erhaltenen Resultate.

Es war das Ziel der vorstehenden Untersuchung, zu ermitteln, ob die Polysalze schwacher Metallsäuren sich den Annahmen der Werner-Miolatischen Theorie würden einordnen lassen. Es wurde dabei von der Voraussetzung ausgegangen, die sich schon früher bei den Untersuchungen über die metawolframsauren Salze bewährt hat, daß Wasser als konstitutiv wichtiger Bestandteil den »Kern« der komplexen Anionen bilde. Zu diesem Zwecke wurden die folgenden Verbindungsreihen untersucht:

I. Parawolframsaure Salze.

1. Es wurde nachgewiesen, daß diese Salze Konstitutionswasser enthalten. Die Voraussetzung, daß ihre Zusammensetzung der einfachen Formel $R_5H_5[H_2(WO_4)_6]$ entspräche, bestätigte sich nicht, da die untersuchten Salze nicht 7, sondern 4 Mol konstitutiv gebundenes Wasser enthielten. Dieses würde zu der Annahme führen, daß Anhydridbildung eingetreten ist, und hieraus wurde als möglich das komplizierte Formelbild

$$R_5H_2\left[H_2\begin{matrix}(WO_4)_3\\\diagdown\\\diagup\\(WO_4)_3\end{matrix}(W_2O_7)_3\begin{matrix}(WO_4)_3\\\diagdown\\\diagup\\(WO_4)_3\end{matrix}H_2\right]H_2R_5$$

abgeleitet. Bewiesen wurde diese Annahme durch Untersuchung der folgenden Salze:

$$5Na_2O\,.\,12WO_3\,.\,28H_2O,$$
$$5(NH_4)_2O\,.\,12WO_3\,.\,11H_2O.$$

Das Zinksalz $5ZnO\,.\,12WO_3\,.\,37H_2O$ entspricht nicht dieser Zusammensetzung, sondern könnte vielleicht die einfachste Formel $Zn_5H_{10}[H_2(WO_4)_6]_2\,.\,30H_2O$ haben. Die Untersuchung der Salze:

$$5(CN_3H_6)_2O\,.\,12WO_3\,.\,7H_2O$$
$$5(CN_3H_6)_2O\,.\,12WO_3\,.\,4H_2O$$

führte zu bisher unerklärlichen Ergebnissen.

2. Es wurden Nickelparawolframate dargestellt und nachgewiesen, daß dieselben analog, wie es Barbieri für die entsprechenden Nickelparamolybdate gezeigt hat, Salze einer komplexen Nickelparawolframsäure sind. Hier stimmt der Konstitutionswassergehalt analog den Nickelmolybdaten auf die Formel $R_3H_7[Ni(WO_4)_6]$. Dargestellt wurden:

$$3Na_2O\,.\,2NiO\,.\,12WO_3\,.\,43H_2O,$$
$$3(NH_4)_2O\,.\,2NiO\,.\,12WO_3\,.\,22H_2O.$$

Ebenso wie diese Nickelparawolframate verhalten sich die Kupferparawolframate. Dargestellt wurde:

$$3\,Na_2O\,.\,2\,CuO\,.\,12\,WO_3\,.\,30\,H_2O.$$

Analoge Salze des zweiwertigen Kobalts konnten nicht erhalten werden. Hier wurden die folgenden Doppelsalze dargestellt:

$$1\,Na_2O\,.\,4\,CoO\,.\,12\,WO_3\;\;40\,H_2O,$$
$$2\,Na_2O\,.\,3\,CoO\,.\,12\,WO_3\,.\,41\,H_2O.$$

II. Paramolybdänsaure Salze.

Durch Untersuchung des Guanidinparamolybdats $5\,(Cn_3H_6)_2O\,.\,12\,MoO_3\,.\,4\,H_2O$ wurde nachgewiesen, daß auch dieses 4 Mol Konstitutionswasser enthält und offenbar analog wie die Parawolframate konstituiert ist.

III. Vanadinsäurehaltige Heteropolysalze.

1. Um die gemachten Erfahrungen auf die komplexen wolfram- und vanadinsäurehaltigen Heteropolysalze zu übertragen, wurde durch Untersuchung der Grenzreihe der Vanadinsäurephosphate festgestellt, daß die Vanadinsäure offenbar als der zweiwertige Rest V_2O_6 in die komplexen Anionen eintritt. Dies wurde durch Bestimmung des Konstitutionswassergehaltes an einer Reihe von in der Literatur schon früher beschriebenen Verbindungen ermittelt. Es zeigte sich dabei, daß die 12-Vanadinphosphorsäure Salze des Typus $R_7[P(V_2O_6)_6]\,.\,xH_2O$ zu bilden imstande ist, von denen jedoch nur das Ammoniumsalz isoliert werden konnte. Dies spaltet leicht in wäßriger Lösung Ammoniak ab und geht in das fünfbasische Salz $(NH_4)_5H_2[P(V_2O_6)_6]$ über.

Dargestellt wurden:

$$5\,(NH_4)_2O\,.\,1\,P_2O_5\,.\,12\,V_2O_5\,.\,44\,H_2O,$$
$$7\,(NH_4)_2O\,.\,1\,P_2O_5\,.\,12\,V_2O_5\,.\,26\,H_2O,$$
$$5\,K_2O\,.\,1\,P_2O_5\,.\,10\,V_2O_5\,.\,50\,H_2O,$$
$$5\,Cs_2O\,.\,1\,P_2O_5\,.\,10\,V_2O_5\,.\,27\,H_2O,$$
$$5\,Rb_2O\,.\,1\,P_2O_5\,.\,10\,V_2O_5\,.\,46\,H_2O.$$

2. Die bisher als Vanadinsäurewolframate bezeichneten Verbindungen waren nach den hier gemachten Erfahrungen als Vanadinwolframsäureaquate zu bezeichnen. Es wurden untersucht:

a) die sogenannte gelbe Reihe, der die Bruttoformel $2R_2O . 1V_2O_5 . 4WO_3 . xH_2O$ zukommt. Es wurde festgestellt, daß dieselben wahrscheinlich nach einer der beiden Formeln:

$$\text{I.}\quad R_4H_4\left[H_2\begin{matrix}(WO_4)_4\\(VO_3)_2\end{matrix}\right] \text{ oder II. } R_8H_2\left[H_2\begin{matrix}(W_2O_7)_4\\(V_2O_6)_2\end{matrix}\right]$$

konstituiert sind.

Dargestellt wurden

$$2Na_2O . 1V_2O_5 . 4WO_3 . 14H_2O,$$
$$2BaO . 1V_2O_5 . 4WO_3 . 13H_2O,$$
$$2(Cn_3H_6)_2O . 1V_2O_5 . 4WO_3 . 1H_2O,$$
$$2Ag_2O . 1V_2O_5 . 4WO_3 . 2H_2O.$$

b) Die sogenannte rote Reihe, der entgegen den bisher in der Literatur gemachten Angaben nach meinen analytischen Untersuchungen die Bruttoformel $5R_2O . 3V_2O_5 . 14WO_3 . xH_2O$ zukommt. Es wurde festgestellt, daß dieselben vielleicht nach der Formel:

$$R_5H_3\left[H_2\begin{matrix}(W_2O_7)_3\\(VO_3)_3\end{matrix}\right] - W_2O_7 - \left[\begin{matrix}(W_2O_7)_3\\(VO_3)_3\end{matrix}H_2\right]H_3R_5$$

konstituiert sein könnten. Dargestellt wurden

$$5(NH_4)_2O . 3V_2O_5 . 14WO_3 . 37H_2O,$$
$$0.5(NH_4)_2O . 4.5BaO . 3V_2O_5 . 14WO_3 . 42H_2O,$$
$$5(CN_3H_6)_2O . 3V_2O_5 . 14WO_3 . 11H_2O,$$
$$5Cs_2O . 3V_2O_5 . 14WO_3 . 7H_2O.$$

c) Das von Friedheim zuerst dargestellte Natriumsalz von der Bruttoformel $5Na_2O . 3V_2O_5 . 6WO_3 . xH_2O$. Es wurde festgestellt, daß dieses Salz nach der Konstitution $Na_5H_2\left[H_2\begin{matrix}(WO_4)_3\\(VC_3)_3\end{matrix}\right]$ zusammengetzt ist.

Die vorliegende Untersuchung wurde während des Winter-Semesters 1914/15 und des Sommer-Semesters 1915 auf Veranlassung von Herrn Prof. A. Rosenheim im wissenschaftlich-chemischen Laboratorium, Berlin N., ausgeführt

---

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. A. Rosenheim, spreche ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank aus für die Anregung zu dieser Arbeit, sein stets bekundetes Interesse und seine liebenswürdige Unterstützung.

Lebenslauf.

Ich, Marianne Pieck, bin geboren am 8. September 1892 in Hamburg als Tochter des Geh. Regierungsrates Dr. Julius Pieck, damals Mitglied der Königl. Eisenbahndirektion Altona, und seiner Frau Margarethe, geb. Nathan. Ich bin mosaischer Konfession und preußischer Staatsangehörigkeit. Mit meinem 6. Lebensjahr siedelte ich nach Berlin über, wo ich bis zum 13. Lebensjahr Privatunterricht erhielt. Ostern 1905 trat ich in die Untertertia des Mädchen-Realgymnasiums der Auguste-Viktoria-Schule zu Charlottenburg ein, wo ich Ostern 1911 die Reifeprüfung bestand. Im Oktober 1911 wurde ich an der Berliner Universität immatrikuliert, wo ich mit Ausnahme des Sommer-Semesters 1914, in dem ich an der Heidelberger Universität eingeschrieben war, bis zur Beendigung meiner Studien verblieb. Das Chemiker-Verbandsexamen legte ich im Dezember 1913 (anorg.), bezw. März 1914 (org.) am I. Chemischen Institut der Berliner Universität ab. Ich besuchte die Übungen und Vorlesungen der Herren Dozenten:

in Berlin:

Blasius, Dessoir, Diels, Emil Fischer, Fock, Gabriel, Großmann, Haberlandt, Otto Hahn, Nernst, Rosenheim, Rubens, Simmel, Stremme;

in Heidelberg:

Ehrenberg, Jannasch, Knoevenagel, Lenard, v. Waldberg.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 16. Dezember 1915.